N° D'ORDRE
60

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

Robert GAUTHIER

Licencié ès-Sciences

Chef de Travaux à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

---

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA CATHODOLUMINESCENCE DES HALOGÉNURES ALCALINS ET DES SULFURES

Soutenue le 5 Juillet 1962 devant la Commission d'Examen

MM. R. BERNARD..... Président
Ch. EYRAUD..... } Membres du Jury
F. DAVOINE..... }

I. C. B. - LYON

1962

N° D'ORDRE
60

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE DIPLOME DE DOCTEUR DU TROISIÈME CYCLE
DE GÉNIE CHIMIQUE

PAR

Robert GAUTHIER

Licencié ès-Sciences

Chef de Travaux à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

ÉTUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA CATHODOLUMINESCENCE DES HALOGÉNURES ALCALINS ET DES SULFURES

Soutenue le 5 Juillet 1962 devant la Commission d'Examen

MM. R. BERNARD..... Président
Ch. EYRAUD..... } Membres du Jury
F. DAVOINE.....

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

I. C. B. - LYON

1962

UNIVERSITE de LYON — FACULTE des SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD.

Doyen

M. GAUTHIER Henri

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique Générale
DOUIN	Botanique
EYRAUD Henri	Calcul Différentiel et Intégral
COURTY	Chimie-physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Microbiologie et Mycologie
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologiqa
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Méthodes Mathématiques de la Physique
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique Nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Botanique

.../...

BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOURCRIERE	Physique Nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie

Professeurs sans chaire

MM.	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie Minérale
	PHILBERT	Physique Nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique Nucléaire
	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID Louis	Géologie générale
	GAUTHIER Jean	Chimie
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie Appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY Maurice	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique Générale
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	MARTEL	Mécanique
	CHERY	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	D'INCAN	Physique
	PERNET	Mathématiques
Mle	GAUTHERON	Chimie-Biologie
	BERGEON	Physique C.S.U.
	MATHIEU	Mécanique des Fluides (Ecole Centrale)
	LUBET	Physiologie

.../...

Maîtres de Conférences Adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-=-

Ce travail a été réalisé au Département de Physique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Je prie son Directeur, Monsieur le Professeur R.BERNARD, qui a accepté de présider ce jury de Thèse, de trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur Ch. EYRAUD d'avoir bien voulu suivre cette étude dans le cadre du troisième cycle de Génie Chimique.

Je voudrais en particulier assurer de ma très grande reconnaissance Monsieur le Professeur F. DAVOINE qui a dirigé cette recherche. Il m'a été infiniment précieux de recevoir ses conseils, ses suggestions et ses critiques.

Je n'oublierai pas non plus l'aide de Monsieur P.PINARD, Attaché de Recherches au C.N.R.S., et de Monsieur A. NOUAILHAT, Stagiaire de Recherches au C.N.R.S. à qui j'adresse mes sincères remerciements.

Je tiens enfin, en leur rappelant ma très vive sympathie, à remercier tous mes collègues du Laboratoire, chercheurs, secrétaire, techniciens et mécaniciens pour la collaboration fructueuse qu'ils m'ont toujours apportée avec la plus parfaite gentillesse.

-=-=-=-=-=-=-

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550012_0022

EXCITATION DE LA FLUORESCENCE PAR BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE

L'étude spectrographique de la fluorescence des sulfures et des halogénures alcalins et la réalisation du montage destiné à ce travail font l'objet de cette thèse.

Nous exposerons successivement les trois parties suivantes :

I. Définition de la fluorescence : généralités et études antérieures.

II. Réalisation du dispositif expérimental : description des éléments qui le constituent.

III. Présentation et interprétation des spectres obtenus

Conclusions.

1ère PARTIE

I. GENERALITES

Certaines substances possèdent la propriété de restituer sous forme de rayonnement électromagnétique, dans le domaine visible ou son voisinage immédiat, une partie plus ou moins grande de l'énergie qu'elles reçoivent sous une autre forme. Il est d'usage d'englober sous le nom de luminescence l'ensemble des phénomènes relatifs à un tel processus.

L'énergie provoquant la luminescence peut être apportée à la matière de différentes manières. Nous citerons, parmi les principales :

- Le simple chauffage qui donne lieu à la thermoluminescence ;
- les actions mécaniques : triboluminescence ;
- l'irradiation par les photons γ, X ou U.V. = photoluminescence ;
- le bombardement électronique : cathodoluminescence.

Quel que soit le mode d'excitation, la réponse de la substance peut être plus ou moins rapide. On adopte assez souvent la dénomination de fluorescence pour les phénomènes instantanés et de phosphorescence pour les phénomènes persistants. Mais, en fait, cette distinction est sans grand intérêt car tous les intermédiaires sont possibles : la rémanence, temps pendant lequel subsiste l'émission lumineuse, n'est jamais parfaitement nulle ; sa durée possible s'étend de quelques fractions de microsecondes à plusieurs heures.

Ces propriétés existent pour de nombreux corps solides et aussi pour quelques liquides. Nous n'envisagerons, au cours de ce travail que le cas d'éléments solides. De plus, nous limiterons notre étude à l'excitation par bombardement d'électrons.

Actuellement, le développement de l'emploi des tubes cathodiques (télévision, radar etc...) a entraîné de nombreuses recherches dans ce domaine. Nous allons donc, tout d'abord, rappeler la nature et les principales propriétés des matériaux utilisés couramment.

.../...

II. TYPES DE SOLIDES LUMINESCENTS

Tous les scintillateurs sont préparés par un traitement à chaud de leurs constituants de base. De cette façon, ils sont formés de petits cristaux où l'élément qui provoque la luminescence est bien souvent une impureté ajoutée avant chauffage et jouant le rôle d'activateur. Un excès de l'un des composants peut aussi donner lieu à une émission dans le visible. Examinons rapidement les modes d'obtention et les propriétés des principaux types utilisés : (1 à 10)

1) Les oxydes

Nous ne retiendrons que l'oxyde de zinc préparé par oxydation sous vide à 1000º. L'émission très intense est verte. Si l'on n'opère pas sous vide, il y a déplacement du rayonnement dans l'ultra-violet. La rémanence est de l'ordre de la microseconde à la température ordinaire. Ces particularités sont illustrées par la figure I :

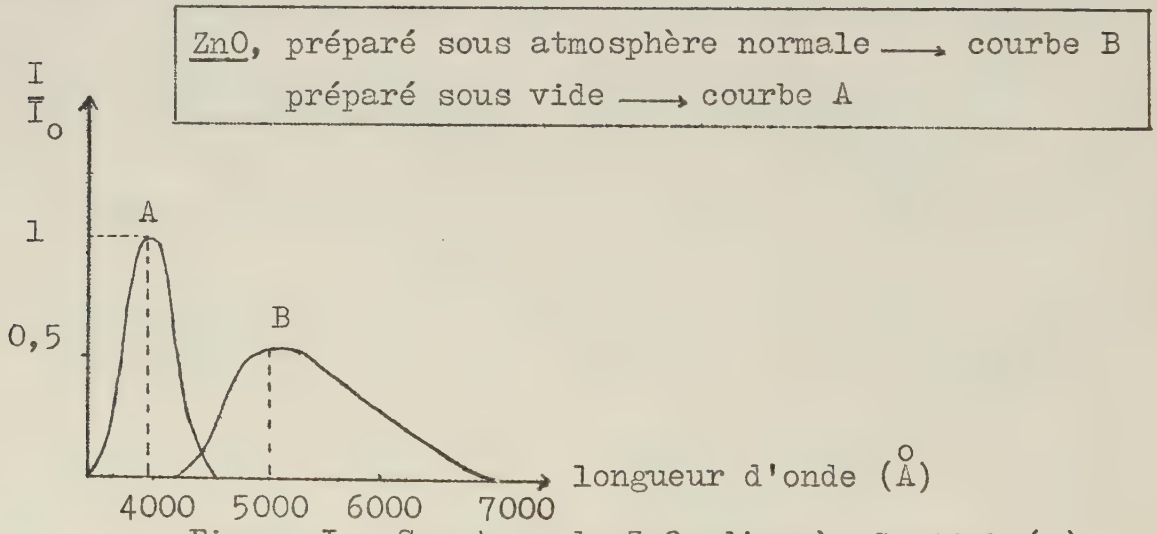


Figure I : Spectres de ZnO, d'après Garlick (4)

2) Les sulfures

Nous ne citerons que les sulfures de zinc et de Cadmium. Les impuretés ajoutées sont, en général, l'argent, le cuivre ou le manganèse. Ils possèdent une très longue phosphorescence et sont utilisés dans les radar. Les sulfoséléniures de zinc ont un grand intérêt pour les cathoscopes de télévision : en effet, leur émission peut être rendue presque blanche et leur rémanence est négligeable.

.../...

Les spectres de la figure 2 montrent l'importance du choix de l'activateur pour obtenir une émission bien déterminée.

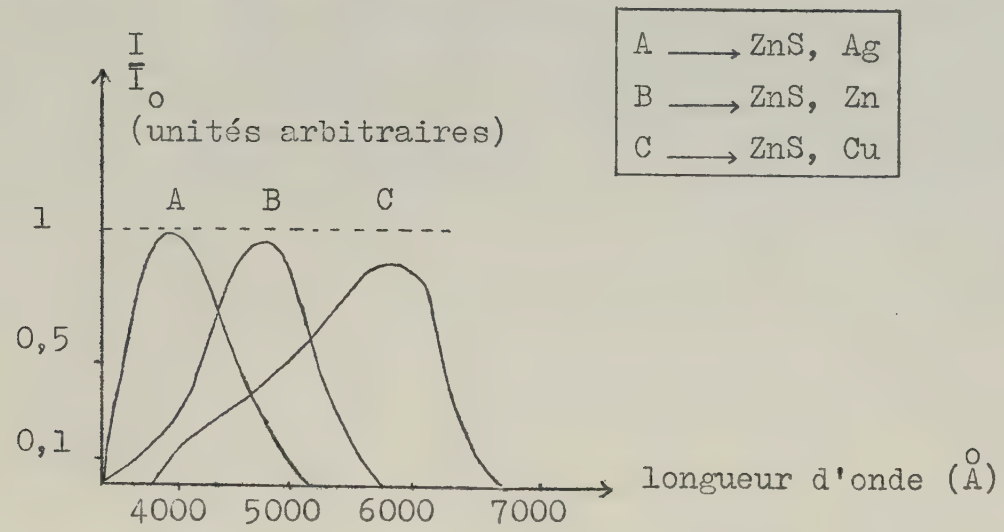


Figure 2 : Spectres de ZnS d'après Garlick (4), (5)

3) Autres corps

- Les silicates de zinc et de zinc-berrylium activés au manganèse (0,1 %) possèdent une luminescence verte et une phosphorescence très courte.

- Les tungstates de calcium, magnésium, cadmium et zinc sont préparés à chaud sans impuretés. Le siège de l'émission se trouve dans les sites des ions WO_4 en excès.

- Les fluorures de zinc et magnésium, activés aussi au manganèse sont employés pour les radar. Ils émettent dans le jaune orange et sont peu luminescents pour les électrons de faible énergie (5 keV).

Enfin, on peut citer certains semi-conducteurs tel que le germanium qui émet dans l'infra-rouge. Des pellicules de germanium peuvent être réalisées par vaporisation sous vide.

III. PROPRIETES DE LA CATHODOLUMINESCENCE

A/ Soumettant des cristaux scintillants à un bombardement d'électrons, Strange et Henderson ont montré l'influence des deux paramètres suivants :

.../...

1) La densité du courant électronique

Pour des densités assez faibles comprises entre 0 et 200 $\mu A/cm^2$, l'intensité lumineuse reste proportionnelle à la densité de courant. Au-delà, on observe un effet de saturation qui apparaît pour des valeurs de la densité variable selon le type de scintillateur mais sensiblement indépendant de tension d'accélération des électrons. Ces particularités sont illustrées par les courbes de la figure 3.

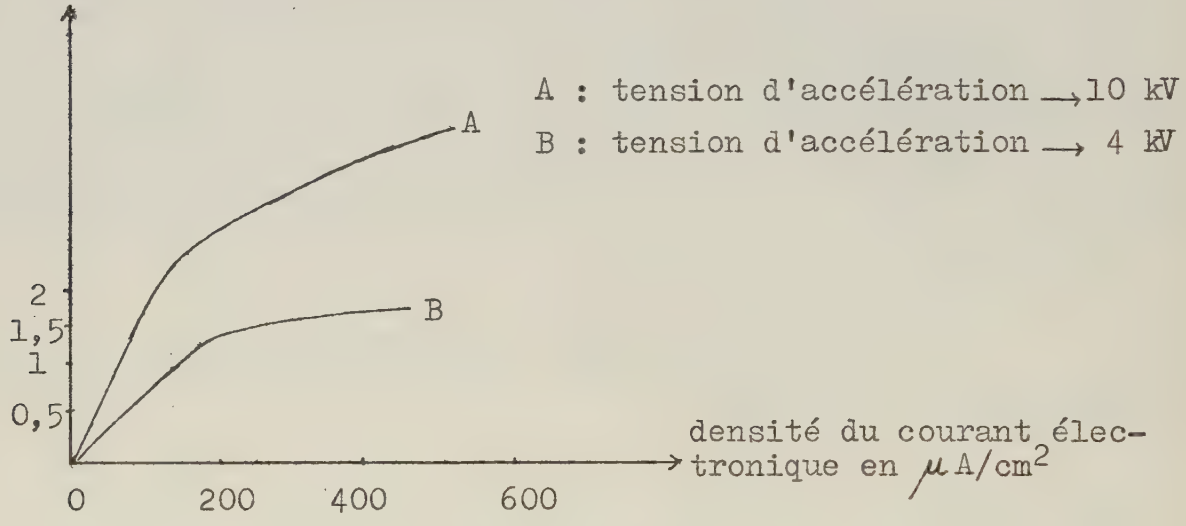


Figure 3 : Variation de l'intensité lumineuse I en fonction de la densité électronique pour le sulfure de zinc activé à l'argent (d'après Strange et Henderson) (6, 7)

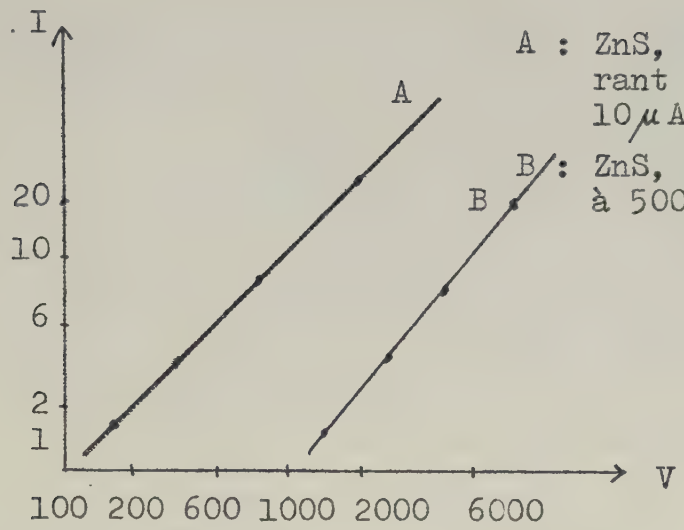
2) L'énergie des électrons incidents

Pour une densité de courant donnée, l'intensité I de la luminescence varie en fonction de la tension d'accélération V des électrons selon la loi :

$$I = k(V - V_o)^n$$

où k et n sont des constantes caractéristiques du scintillateur étudié, n pouvant prendre les valeurs 1 ou 2. V_o désigne la tension limite que l'on peut appliquer sans entraîner une destruction complète du cristal. En échelle logarithmique, cette loi est traduite par les courbes de la figure 4, d'après Strange et Henderson.

.../...



A : ZnS, Ag avec une densité de courant électronique égale à $10 \mu A/cm^2$

B : ZnS, Ag avec une densité égale à $500 \mu A/cm^2$

Figure 4 : Variation de l'intensité lumineuse I en fonction du potentiel d'accélération V pour le sulfure de zinc activé à l'argent. (d'après Strange et Henderson) (6)

B/ Un électron primaire incident accéléré sous un potentiel V transmet son énergie aux électrons du cristal qui peuvent ensuite, soit s'échapper et former des électrons secondaires, soit participer au processus de luminescence. A mesure que la tension V s'élève, l'électron primaire entre plus profondément dans le solide ; l'électron secondaire créé dans des couches de plus en plus éloignées de la surface n'aura pas toujours assez d'énergie pour l'atteindre et s'échapper. Nous pourrons alors constater une diminution de l'émission secondaire. La variation du coefficient d'émission secondaire δ en fonction du potentiel V est représentée sur la figure 5 et d'une façon tout à fait générale la courbe $\delta = f(V)$ présente un maximum.

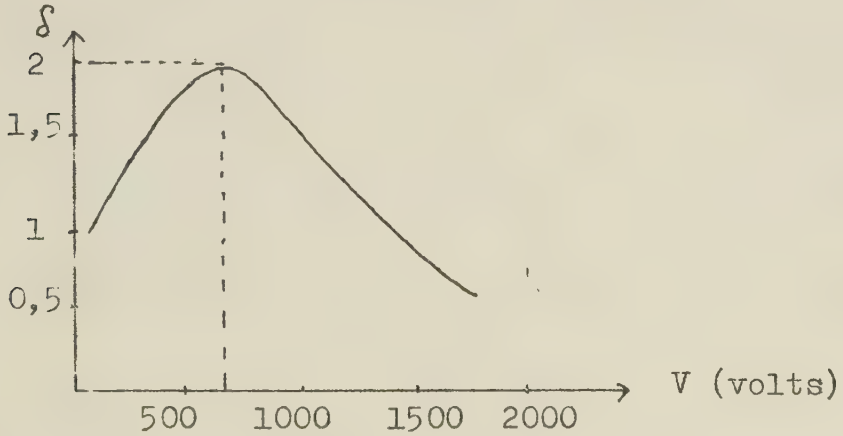


Figure 5 : d'après Loukianov (8)

.../...

Un bon scintillateur doit avoir un coefficient d'émission secondaire élevé. En effet, s'il n'émet pas un nombre suffisant d'électrons secondaires la mauvaise conductibilité de ces solides fera apparaître une charge superficielle négative qui tendra à ralentir, sinon à repousser les électrons primaires. On devra donc travailler dans les conditions pour lesquelles le coefficient δ est supérieur à 1. Remarquons que la valeur maxima δ_M est plus grande pour les cristaux ioniques luminescents comme KCl et NaCl que pour les métaux. Pour utiliser des écrans luminescents sous tension élevée et réaliser une protection efficace contre l'effet de charge, on les rend conducteurs par vaporisation sous vide d'une couche très mince d'aluminium.

C/ Une propriété caractéristique de la luminescence est la rémanence qui permet de classer les scintillateurs précédemment cités en deux groupes principaux :

- Ceux qui possèdent une rémanence courte, de l'ordre de quelques microsecondes, à déclin exponentiel. Ils sont, en général, activés à l'argent, comme le sulfure de zinc (figure 6).;

- Ceux, à longue rémanence, variables de la milliseconde à la minute. L'activateur est le manganèse qui, utilisé en excès, entraîne un déclin rapide de l'émission lumineuse.

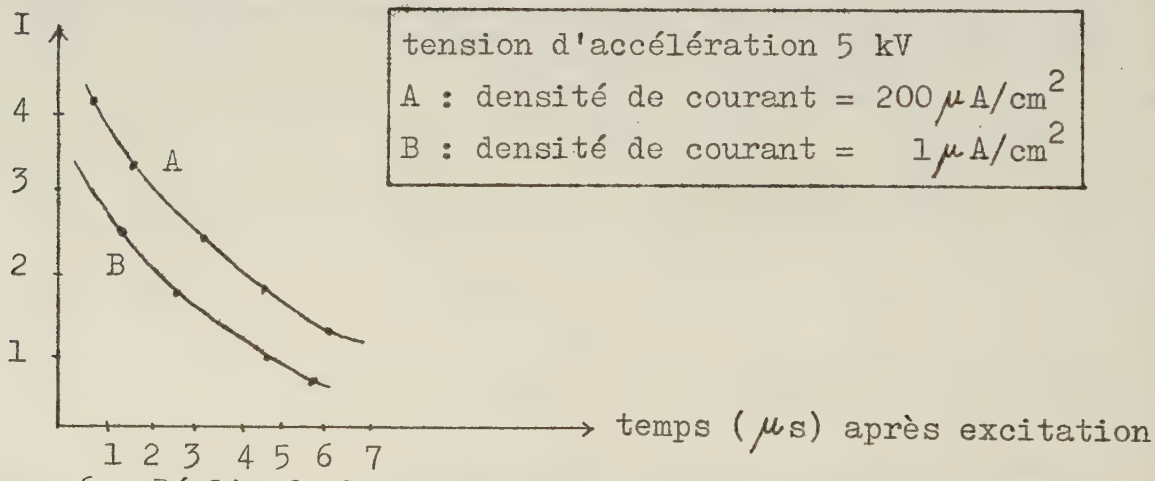


Figure 6 : Déclin de la luminescence I, en fonction du temps, du sulfure de zinc pour deux densités du courant d'excitation. (d'après Strange et Henderson) (6)

D/ Le bombardement prolongé d'un cristal scintillant, NaCl, KCl, ou d'un écran de sulfure de zinc produit en général une diminution de la luminescence (figure 7) et une tache colorée

.../...

visible sur la surface. Plusieurs facteurs contribuent à cette usure :

- Il se produit une destruction physique de la surface par le faisceau d'électrons d'énergie élevée : on a alors un effet de brulâge superficiel ;

- il y a création de défauts au sein du réseau cristallin et formation de centres de couleur. Ces deux derniers phénomènes feront l'objet d'une étude détaillée dans notre travail (cf. 3e Partie) et nous verrons qu'il est possible de régénérer les scintillateurs par un chauffage lent et modéré.

Ainsi, l'énergie mise en jeu dans le processus de luminescence ne représente qu'une faible partie de l'énergie totale d'excitation : le rendement de la cathodoluminescence sera donc assez faible, de l'ordre de 10 %

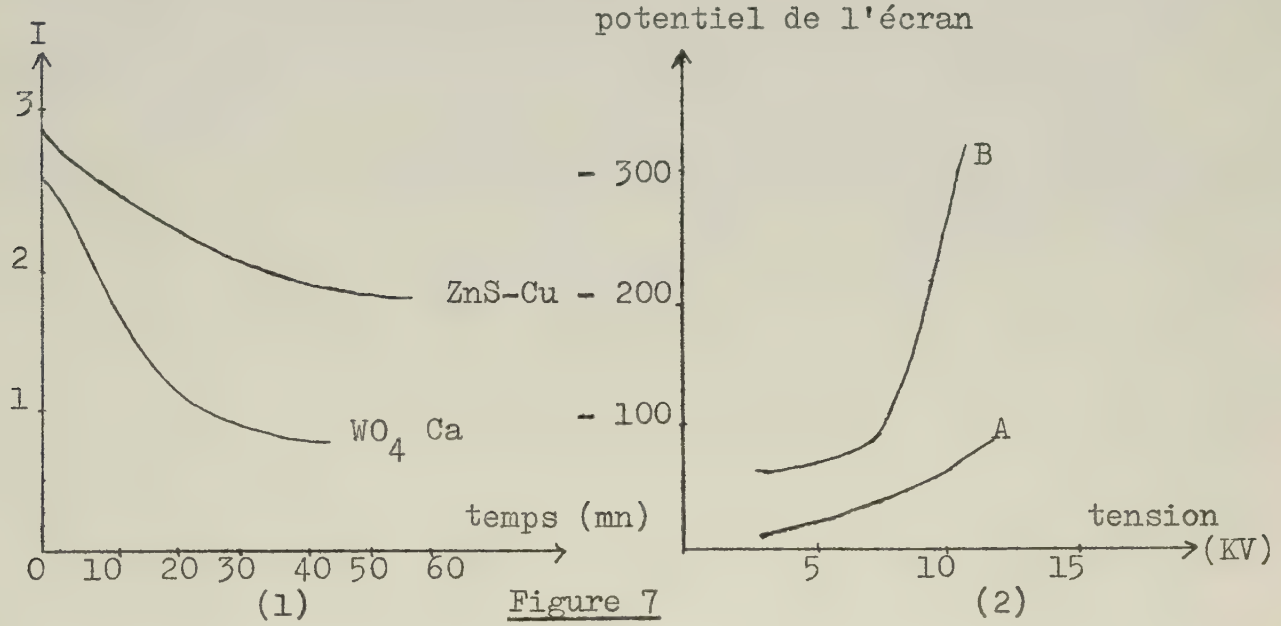


Figure 7

(1) Déclin de la luminescence en fonction de la durée de bombardement pour 2 types d'écrans luminescents, d'après Grotheer W. (9).

(2) Charge prise par un écran de sulfure de zinc activé au manganèse en fonction de la tension d'accélération V des électrons, après des durées de bombardement différentes, d'après Nelson.

A : après une heure de bombardement

B : après 700 heures de bombardement

.../...

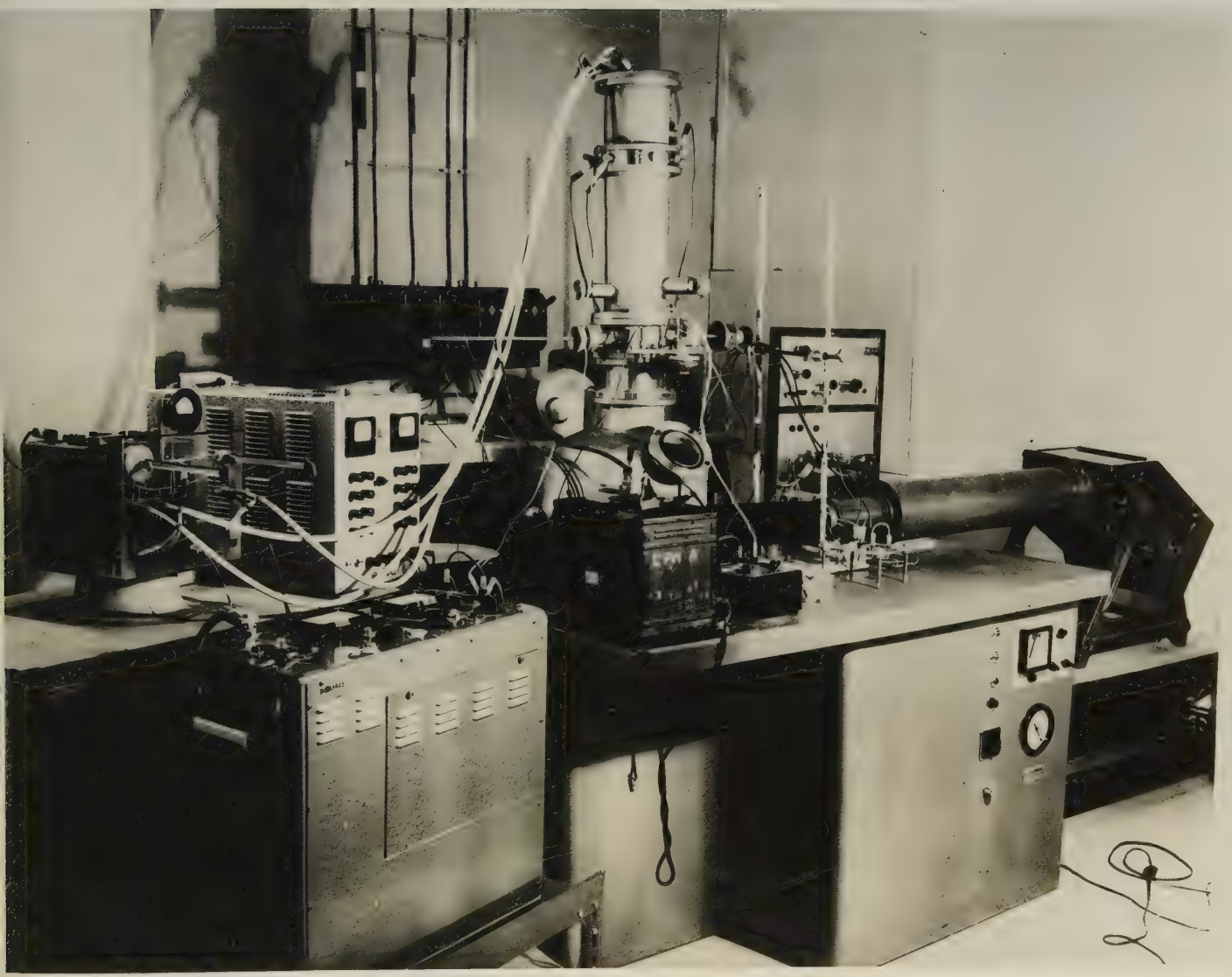
Ces courbes mettent en évidence les transformations profondes que produit un bombardement prolongé par un faisceau d'électrons d'énergie élevée et ses conséquences sur la luminescence et l'émission secondaire.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

alimentation lentille

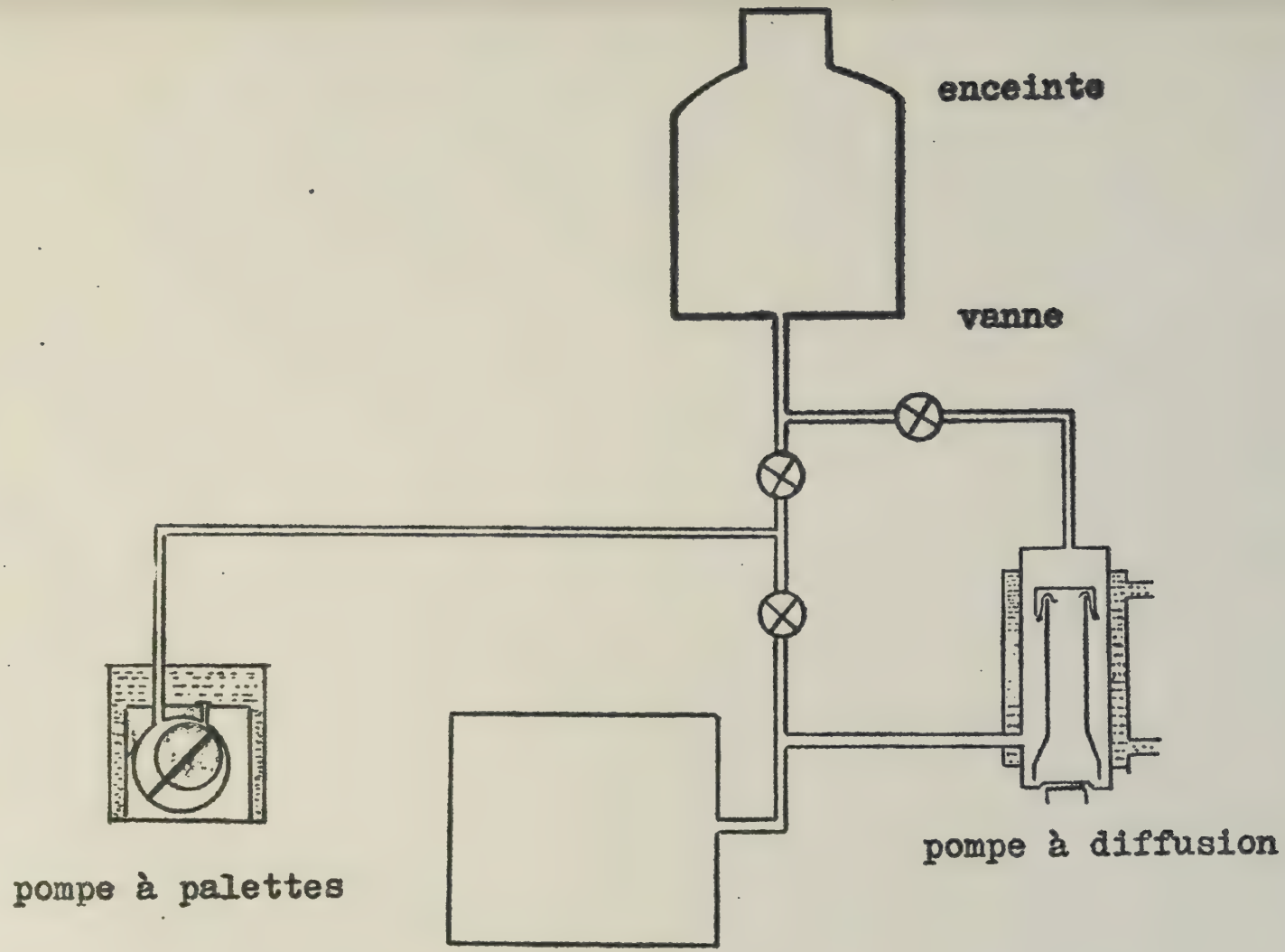
cathode

spectrographe



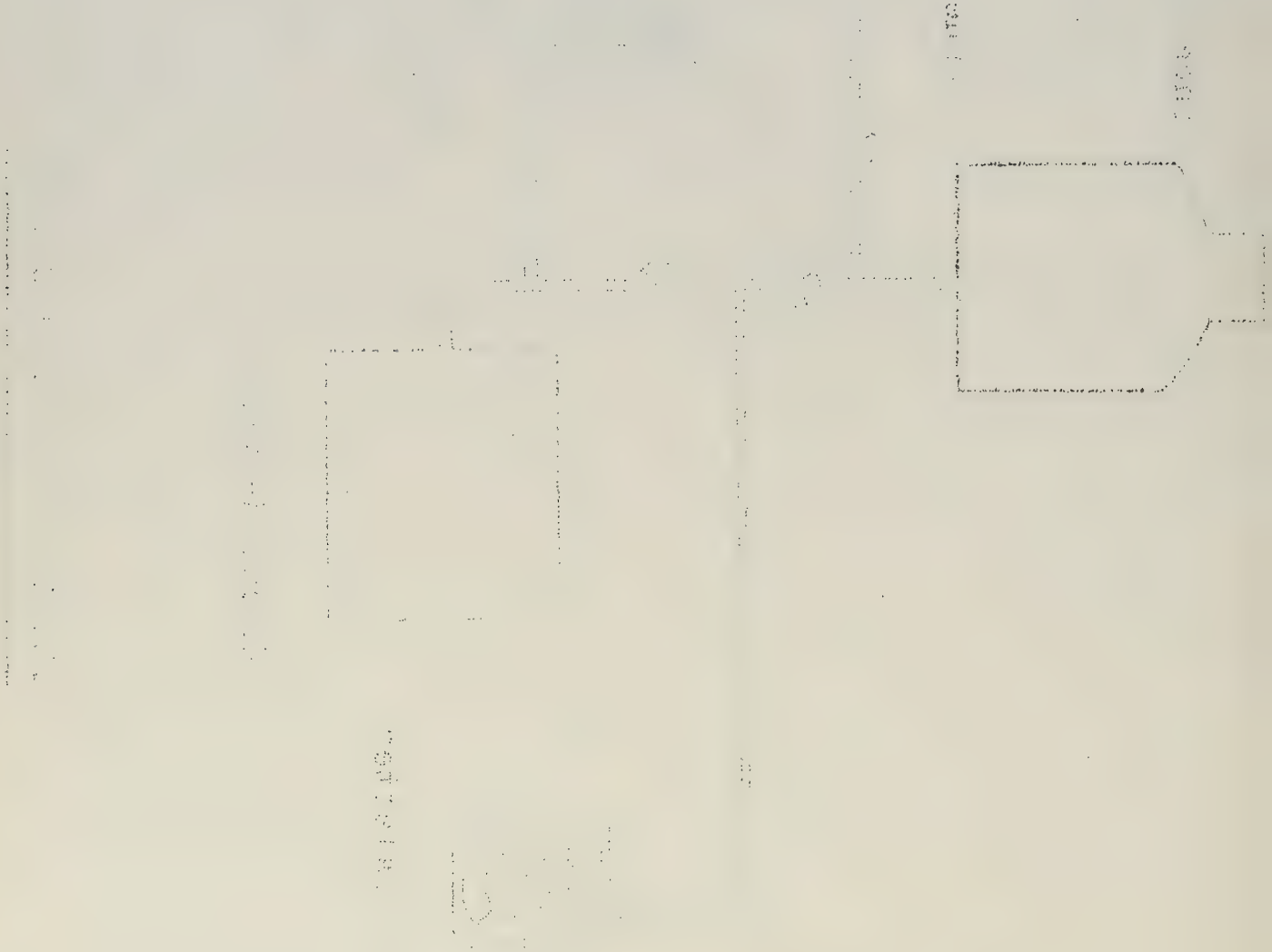
alimentation haute-tension

bloc à vide



INSTALLATION DE VIDE ELEVE

Figure 8



2ème PARTIE

LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL REALISE POUR L'ETUDE DE LA CATHODOLUMINESCENCE

La technique de microscopie par balayage avait antérieurement fourni des renseignements sur la localisation des centres photoémissifs à la surface de divers monocristaux (10). Dans le but de préciser les longueurs d'onde des rayonnements émis, nous avons tout d'abord réalisé un dispositif permettant l'étude spectrographique d'une région étendue de la surface d'un cristal (11). Pour nous permettre de balayer, au moyen d'un spot électronique plus ou moins fin, un segment rectiligne d'environ 5 mm de longueur, certaines modifications ont ensuite été apportées à l'appareillage, dont voici le principe :

Un faisceau d'électrons, émis par une cathode chaude, est focalisé sur l'objet au moyen d'une lentille magnétique. Sur un parcours, on le soumet à une induction créée par des bobines d'Helmoltz. En alimentant ces bobines par un courant en dents de scie, on provoque une déflexion linéaire du faisceau en fonction du temps. La lumière émise par la surface du cristal bombardé constitue alors une fente fictive pour un spectrographe à grande ouverture.

Nous allons étudier ici les divers éléments de ce montage représenté sur la photographie et les schémas des figures 8 à 12.

1) L'installation de vide élevé (figure 8), elle comprend :

- une pompe à palettes qui permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} mm de mercure ;

.../...

- une réserve de vide ;

- une pompe à diffusion de vapeur d'huile (DC 702 ou DC 703) qui donne un vide compris entre 10^{-5} et 10^{-6} mm de mercure, sa mesure est assurée par une jauge de Pirani.

2) Le canon à électrons (figure 10)

De conception simple, il convient pour des potentiels accélérateurs ne dépassant pas vingt-cinq kilovolts. Un filament de tungstène de 0,1 mm de diamètre, formé en épingle à cheveux et soudé électriquement sur les arrivées de courant constitue la cathode chaude. Il est entouré d'un wehnelt en cuivre. Trois tiges filetées disposées à 120º les unes des autres permettent d'orienter et de centrer la cathode sur l'axe du système. Une plaque de plexiglass où sont installées toutes les bornes d'alimentation, courant et haute tension, supporte cet ensemble cathodique.

Une batterie de 6 volts fournit le courant de chauffage du filament dont l'intensité, 2 A environ, se règle à l'aide d'un rhéostat de 10 Ω. La polarisation de wehnelt est ajustée par un potentiomètre de 2 MΩ. Une alimentation stabilisée (Samitron 50. Sames) délivre une haute tension négative, variable de 0 à 50000 V.

L'installation et toutes les commandes se trouvent placées sur des supports isolants.

3) Le système de focalisation et de déflexion (figure 11)

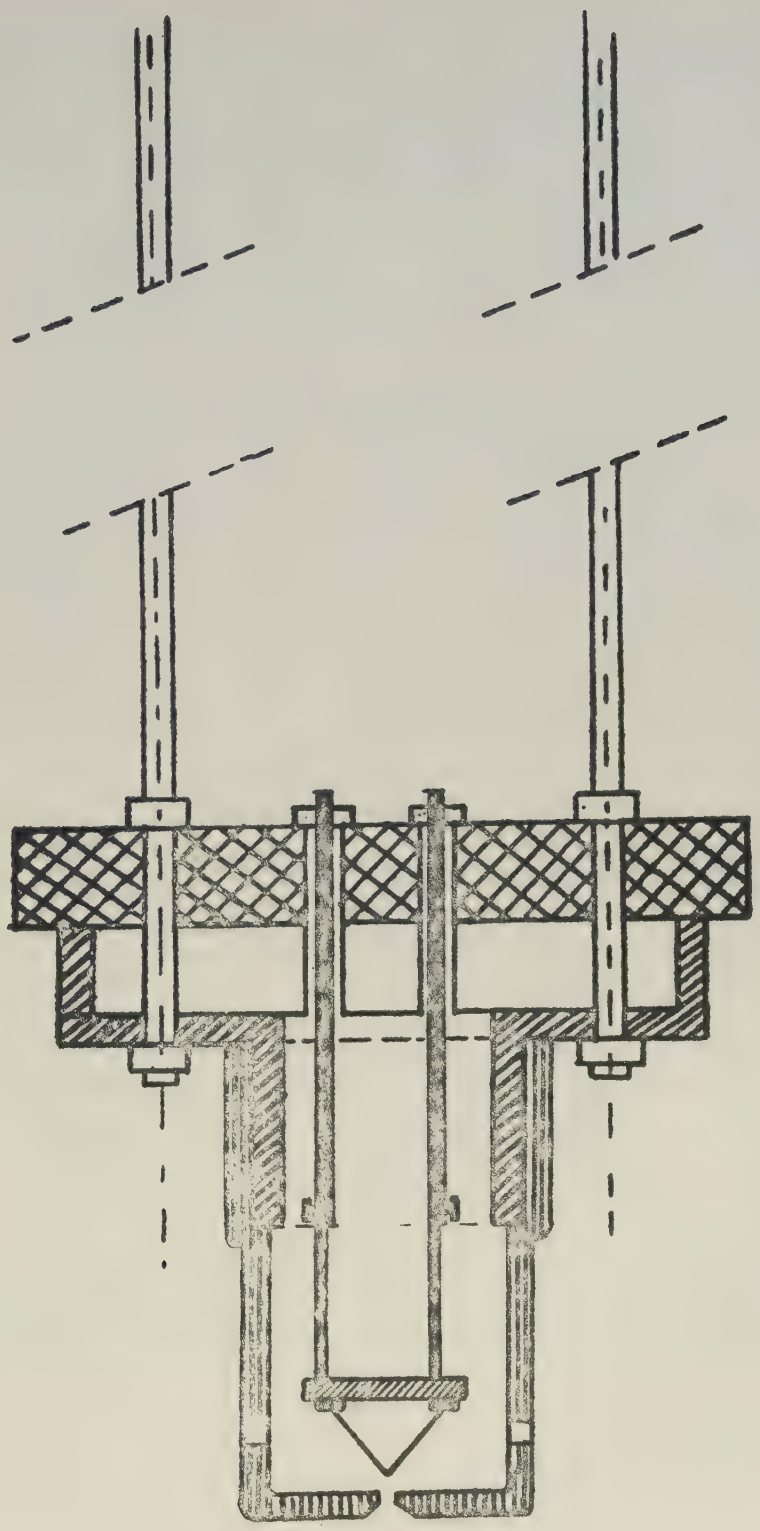
La focalisation du faisceau d'électrons est assurée par la lentille magnétique et la figure 11.

Pour l'usinage des blindages, réalisé au laboratoire, nous avons employé le fer Armco dont l'homogénéité et les propriétés magnétiques sont suffisantes. La lentille a un entrefer de 6 mm dans lequel vient se loger un diaphragme de 200 microns. Le bobinage comprend 17000 spires de fil de cuivre de 0,2 et possède une résistance de 2300 Ω.

La formule de Liebmann donne la distance focale d'une lentille parcourue par un courant I pour un faisceau d'électrons accélérés sous un potentiel V :

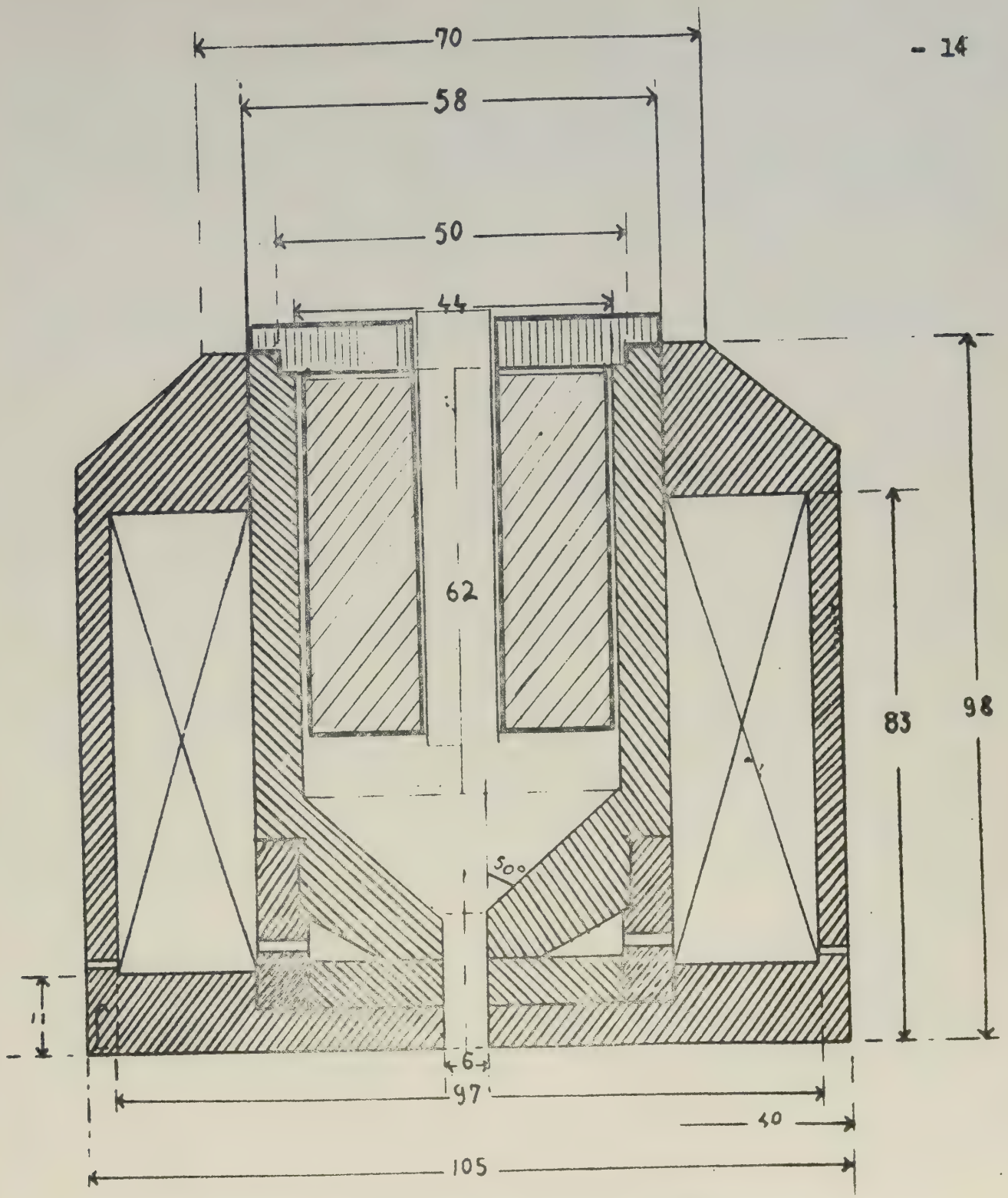
$$f_{mm} = 50\,(d.s)^{\frac{1}{2}}\,\frac{V}{(nI)^2} \quad \begin{matrix}(\text{volts}) \\ (\text{A tours})\end{matrix}$$

.../...



SCHEMA DE LA CATHODE

Figure 10



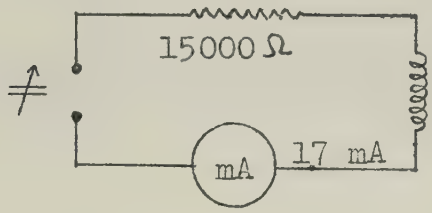
SCHEMA DE MONTAGE DES BOBINES DE FOCALISATION ET DE DEFLEXION

Figure 11

Pour obtenir une distance focale de 60 mm, en accord avec nos conditions expérimentales, nous devrons donc avoir un courant égal à 17 mA ; nous utilisons une alimentation stabilisée

$$f = 50 \times 6 \times \frac{17000}{(17000 \times I)^2} \qquad I = 17 \text{ mA}$$

qui fournit des tensions continues variables de 100 à 400 volts, avec le schéma suivant :

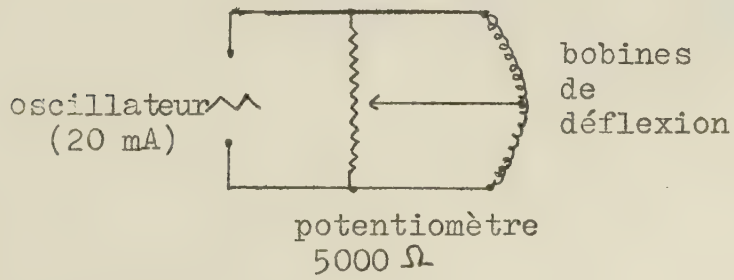


bobinage de la lentille : 2300 Ω

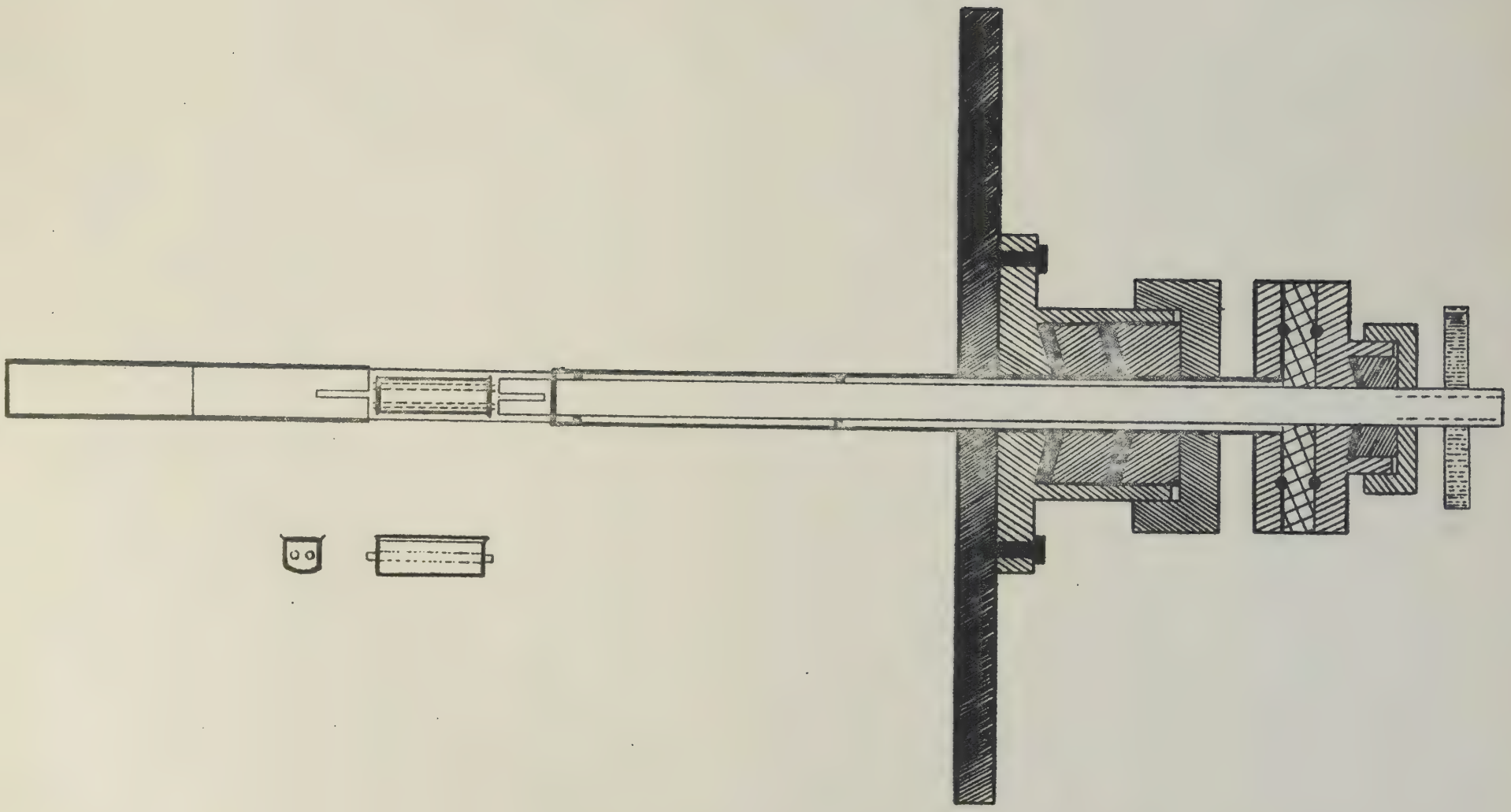
Trois poussoirs étanches au vide et disposés à 120º les uns des autres permettent de centrer la lentille.

Pour produire la déflexion du faisceau d'électrons nous nous servons de deux bobines d'Helmoltz coaxiales de 1500 Ω chacune et placées à l'intérieur de la lentille de focalisation (figures 9 et 11). Un multivibrateur délivre à ces bobines un courant en dents de scie, préalablement amplifié par une EL 84. Une haute tension stabilisée de 250 volts alimente cet oscillateur dont la fréquence peut être choisie égale à 1, 10, 100 et 1000 périodes seconde (figure 12).

En outre, l'ensemble donne la possibilité d'orienter légèrement la direction du balayage c'est-à-dire la fente fictive du spectrographe soumise à rotation lors d'une variation de focalisation ; il s'agit alors de jouer sur le faible défaut de parallélisme des axes des 2 bobines que nous avons montées selon le schéma ci-dessous :



.../...



PORTE-OBJET DE CHAUFFAGE

Figure 13

Nous évitons tout effet de charge par l'emploi d'un tube de plexiglass enduit de peintures à l'argent conductrice et logé sur le trajet des électrons à l'intérieur des bobines.

4) Le porte-objet (figure 13)

Nous avons conçu un porte-objet spécial afin de pouvoir déplacer et chauffer le cristal étudié sous le faisceau d'électrons. Il est construit de la façon suivante :

Un tube central porte en son milieu un méplat où l'on place l'objet. A l'intérieur de ce tube peut coulisser une tige en laiton isolée de la masse de l'appareil par des bagues de téflon. Entourant l'ensemble, deux demi tubes, dont un mobile de 8 mm de diamètre, permettent de fermer complètement le logement de l'objet. Nous pouvons alors faire coulisser le porte-objet qui traverse l'enceinte à vide de part en part ; un sas formé par deux joints de néoprène distants de 12 mm évite que le changement d'objet ne produise une rentrée d'air trop importante. Cette opération ne fait remonter la pression qu'à 10^{-2} mm de mercure ; le retour au vide élevé est donc très rapide et ne nécessite qu'un changement de sensibilité de la jauge. Ce dispositif permet de bombarder le cristal sur des plages différentes et sous une incidence quelconque.

Nous avons enfin la possibilité de chauffer l'échantillon : celui-ci est placé dans une nacelle en cuivre rouge de 12 mm de long, traversée par deux tubes de silice de 0,8 mm de diamètre contenant chacun un filament de tungstène de 10/100. Une batterie de 6 volts fournit le courant de chauffage réglable de 0 à 4 A par un potentiomètre de 10 ohms.

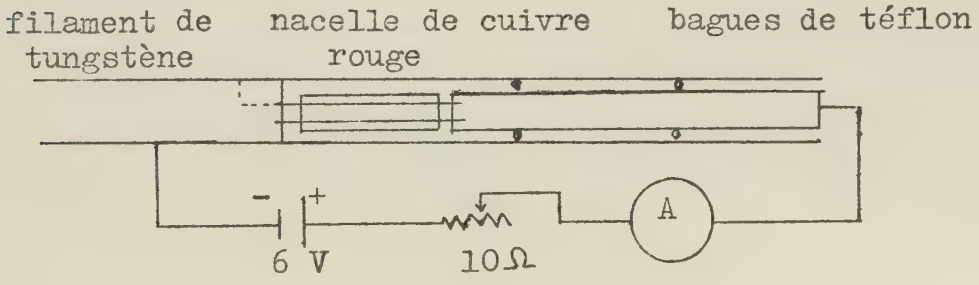


Figure 15 : Chauffage du porte-objet

.../...

A l'aide d'un microcouple thermoélectrique chromel-alumel fixé sur la surface du cristal étudié grâce à un ciment adhésif il a été possible d'évaluer la température en fonction de l'intensité du courant de chauffage et de procéder ainsi à un étalonnage préalable. Nous avons fait les mesures par la méthode d'opposition et les résultats obtenus sont réunis sur le graphique T = f(I) (figure 14).

5) Le dispositif optique (figure 9)

- Un miroir plan situé à 20 mm au-dessus du porte-objet donne une image virtuelle de la raie lumineuse que donne le balayage du cristal. Ce miroir, percé en son centre d'un trou de 2 mm, laisse le passage au faisceau d'électrons et sa distance au porte-objet est ajustable.

- Un objectif d'ouverture f/1,8, d'axe vertical placé à 75 mm en-dessous du porte-objet forme à son tour une image réelle du balayage avec un grandissement voisin de 10.

- Un deuxième miroir plan orienté à 45º de l'axe vertical projette cette image sur la fente fictive du spectrographe. Le faisceau lumineux convergent sort de l'enceinte à vide par un hublot de quartz de 5 mm d'épaisseur. Il est facile de calculer dans ces conditions à quelle distance p' de l'objectif doit se trouver la "fente" d'entrée du spectrographe : en effet

$$\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = \frac{1}{f}$$

avec f = 100 mm et p = 75 + (2 x 20) = 115

nous trouvons p' = 800 mm

Nous avons alors un grandissement égal à 8.

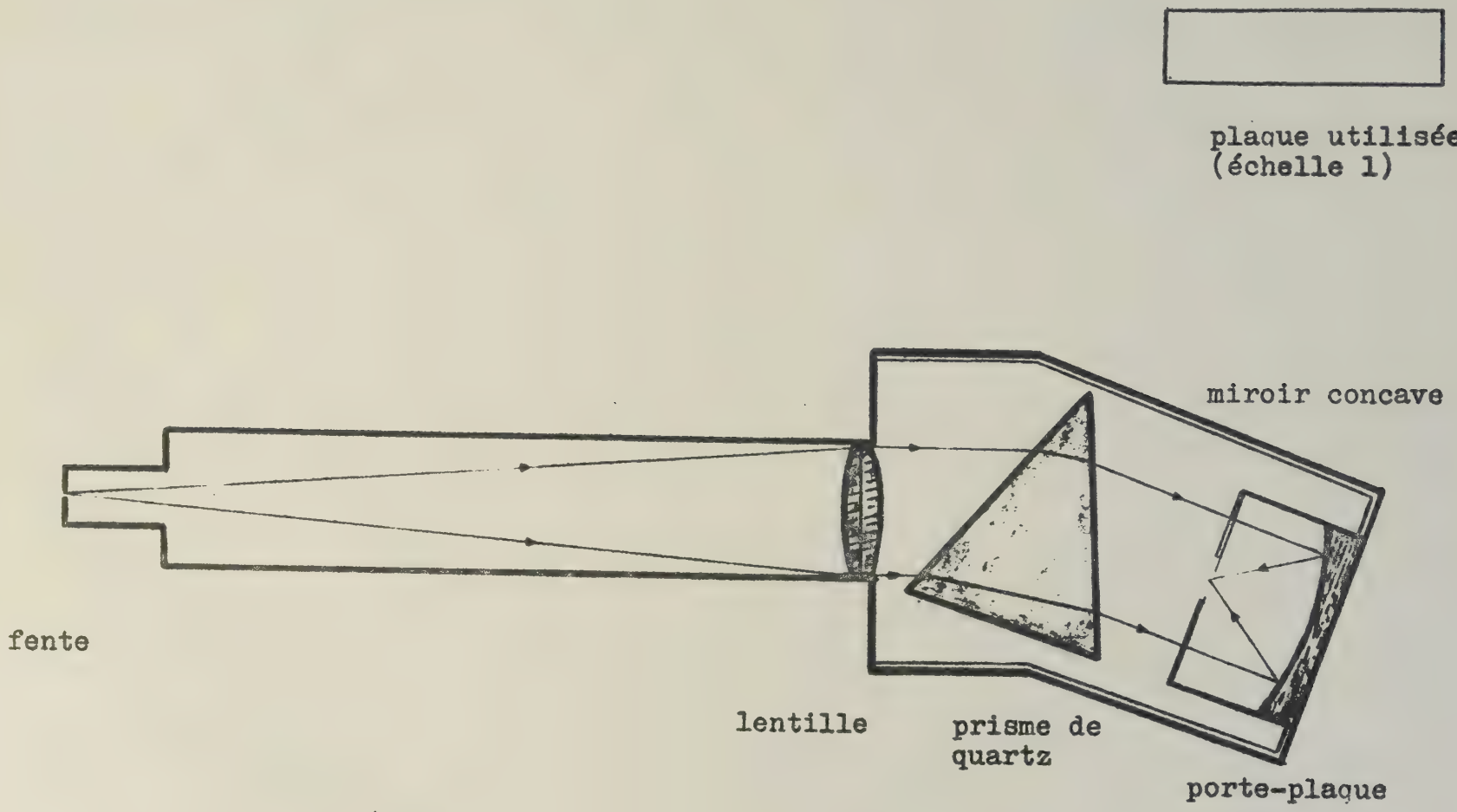
Les miroirs, aluminisés au laboratoire par vaporisation sous vide, possèdent un coefficient de réflexion très élevé.

Un tel dispositif nous permet d'obtenir une image parfaite et d'effectuer ainsi l'analyse spectrale du rayonnement émis par chaque point de la surface bombardée du cristal.

6) Le spectrographe (figure 15)

L'image du balayage se forme dans le plan focal objet de la lentille du spectrographe de distance focale égale à 950 mm

.../...

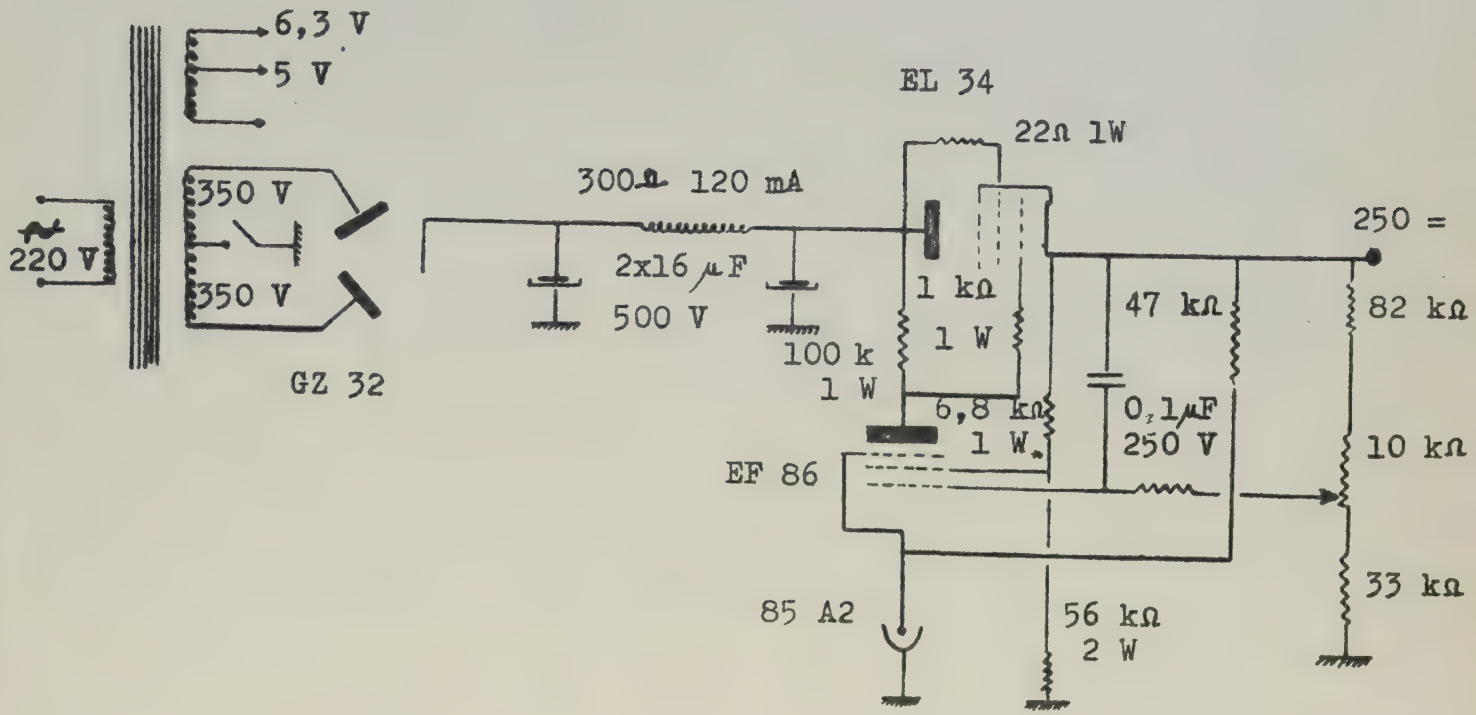


SCHEMA DU SPECTROGRAPHE

Figure 15

ALIMENTATION DES BOBINES DE DEFLEXION

SYSTEME MULTIVIBRATEUR



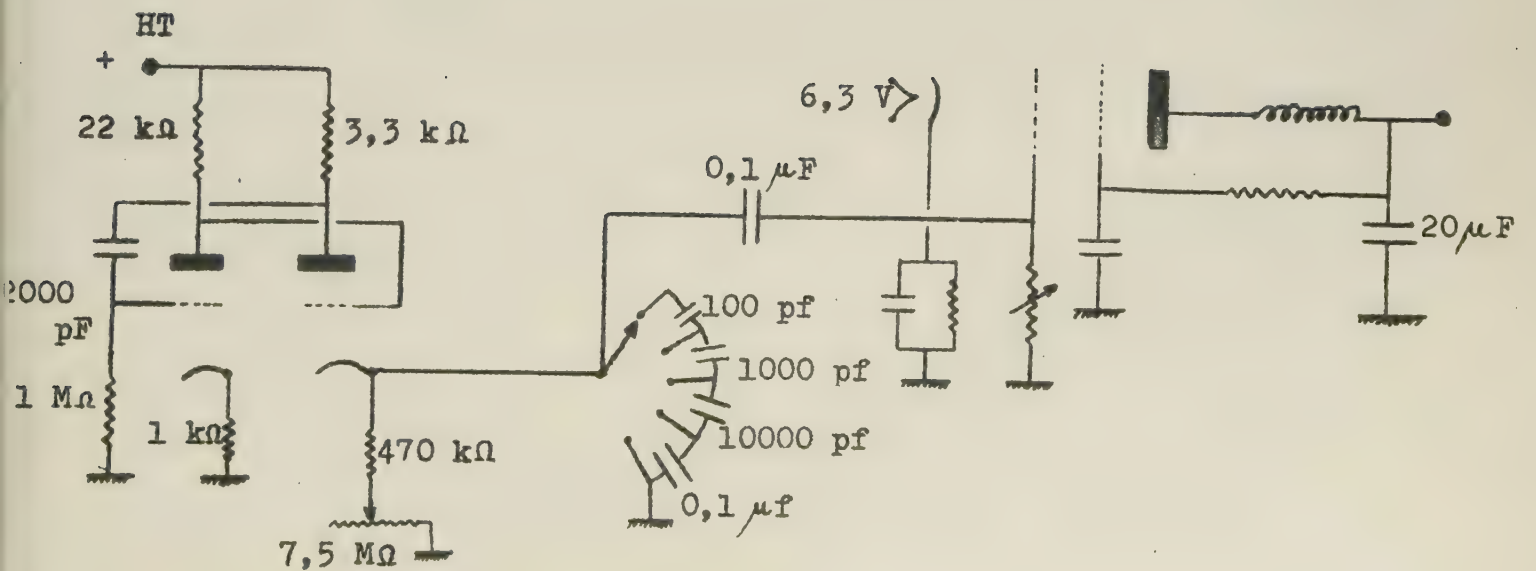
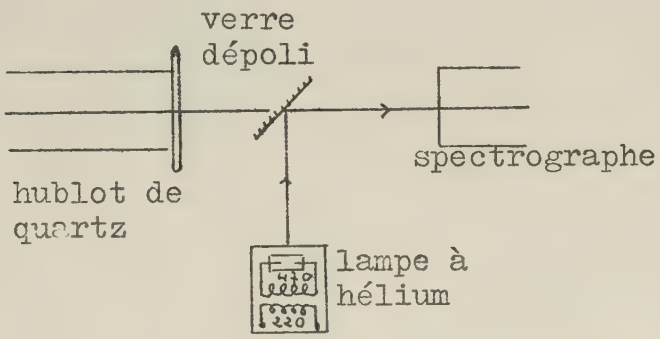


Figure 12

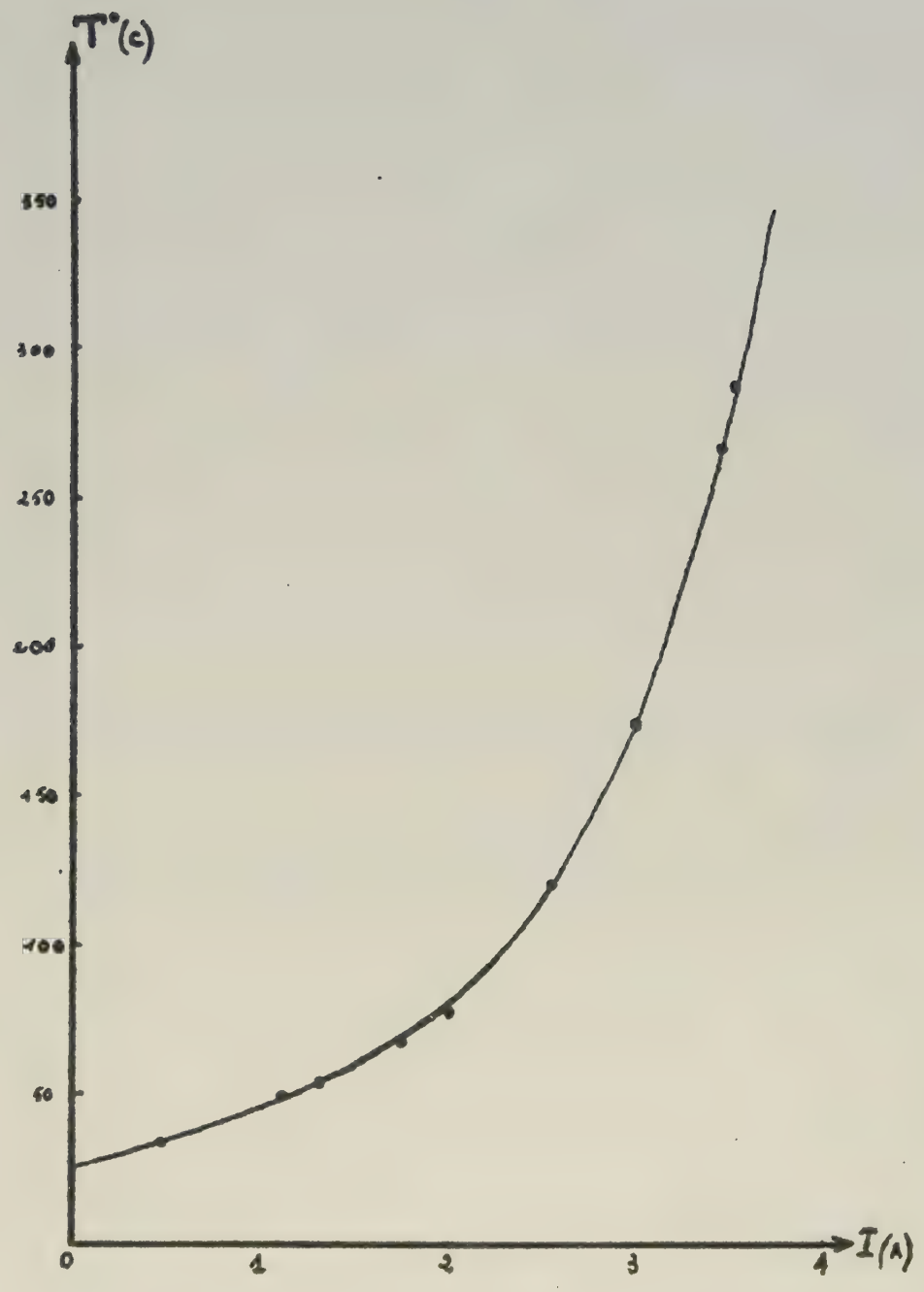
et de diamètre 120. Le faisceau parallèle obtenu traverse un prisme de quartz de grande dimension. Un miroir concave (focale 10 mm diamètre 100 mm) concentre l'image du spectre obtenu sur une plaque photo placée en son foyer. L'ouverture du spectrographe ainsi conçu, définie par le rapport diamètre-focale du miroir se trouve égale à 1 ; elle permet donc de travailler même dans des conditions de très faible luminosité. Tout l'ensemble est mobile autour d'un axe de suspension horizontal.

Pour l'enregistrement des spectres, nous avons employé des plaques superpanchro-lumière de sensibilité chromatique assez constante pour les radiations visibles, depuis 4000 jusqu'à 6900 Å, alors que le domaine d'utilisation du spectrographe s'étend de 0,35 μ à 2 μ.

Le spectre d'émission d'une lampe à vapeur d'hélium sert de spectre étalon. L'enregistrement spectrographique se fait après réflexion sur un verre dépoli escamotable orienté à 45º par rapport à l'axe optique du système.



cache

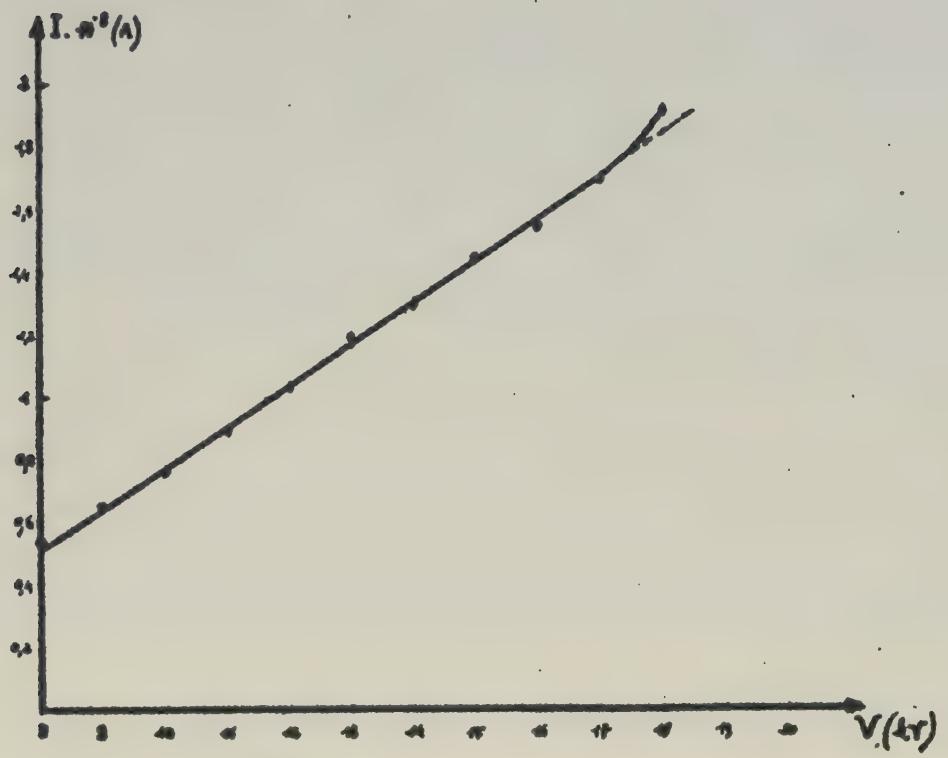


ETALONNAGE DE LA TEMPERATURE : T = f(I)
I : intensité du courant de chauffage.

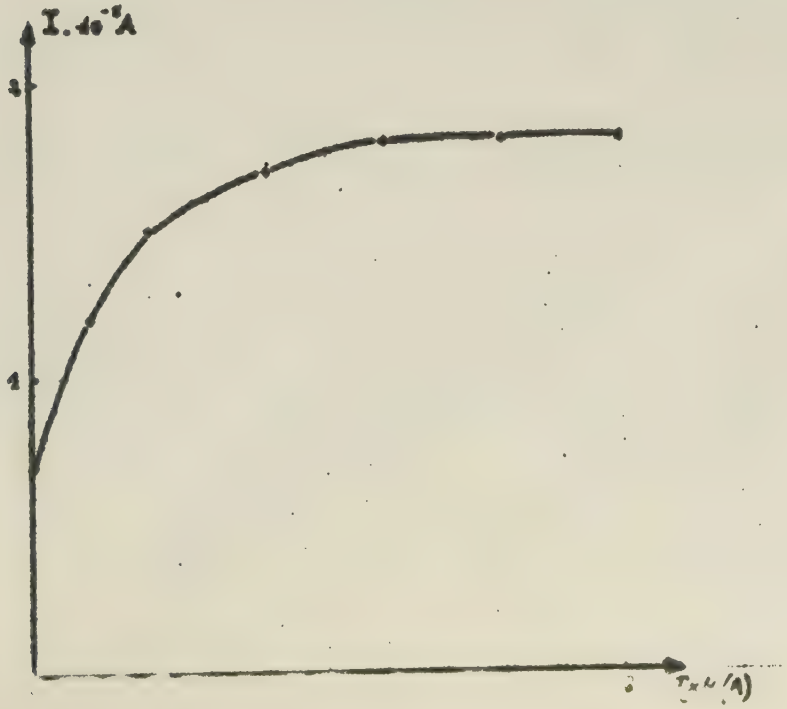
Figure 14

Figure 17

1. Intensité du courant électronique en fonction de la tension d'accélération pour I_c = 2 A



2 Intensité du courant électronique en fonction de l'intensité du courant de chauffage de la cathode pour V = 18 kV



3ème PARTIE

ETUDE SPECTROGRAPHIQUE DE LA CATHODOLUMINESCENCE DES SULFURES ET DES HALOGENURES ALCALINS.

Le dispositif qui vient d'être décrit a permis de confirmer certains résultats de nos observations microscopiques. On peut lui attribuer trois avantages :

- Etude point par point de l'échantillon sur toute la longueur du balayage ;
- préservation de l'état de surface par suite du passage rapide du faisceau électronique en un point de l'échantillon;
- obtention d'une raie lumineuse très fine.

Ainsi, il a été possible de mettre en évidence d'une façon quantitative précise la répartition spectrale de l'émission en chaque point du cristal et son évolution avec la température.

Nous avons étudié la cathodoluminescence de certains halogénures alcalins, du sulfure de zinc et tout particulièrement celle du sulfure de Cadmium.

Auparavant, pour préciser nos conditions expérimentales nous avons évalué le courant électronique du faisceau analyseur en fonction de la tension d'accélération et de l'intensité du courant de chauffage de la cathode, en mesurant à l'aide d'un nanoampèremètre la charge recueillie par une cage de Faraday, centrée sous le faisceau d'électrons (figures 15 et 16).

.../...

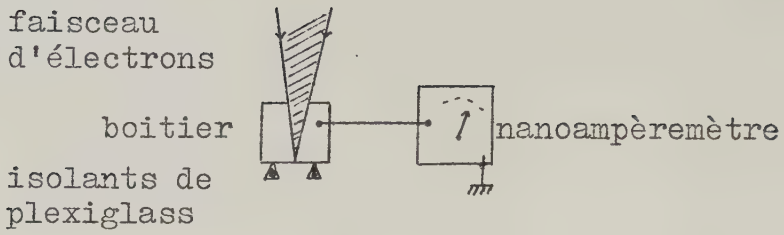


Figure : 16

Les divers paramètres, dont dépend le réglage de l'appareillage, ont, dans nos expériences, les valeurs suivantes :

intensité de chauffage de la cathode : 2 A
tension d'accélération des électrons : 16 à 18 kV
tension d'alimentation de la lentille de focalisation : 320 V
courant d'alimentation de la lentille de focalisation : $\simeq$ 17 mA
courant d'alimentation des bobines d'Helmotz : $\simeq$ 20 mA
fréquence de balayage : 1, 10, 100, 1000 périodes seconde.

L'intensité totale du faisceau électronique apparaît comme compris entre 1,8 et 2.10^{-8} Ampère. La raie lumineuse, à l'entrée du spectrographe, ayant 0,5 mm de large et le grandissement étant voisin de 10, le spot se trouve focalisé suivant un cercle de 50 μ de diamètre. La densité électronique maxima est alors de l'ordre de 10^{-3} A/cm^2.

I. EMISSION LUMINEUSE DE CRISTAUX DE SULFURE DE CADMIUM SOUMIS AU BOMBARDEMENT ELECTRONIQUE (12)

A. Observations expérimentales

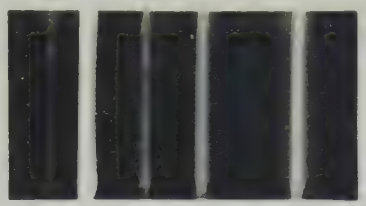
Le sulfure de cadmium cristallisé se présente sous forme de cristaux brillants jaune clair ou brun, de couleur d'autant plus foncée que la concentration en impuretés est grande. Nous avons réalisé nos expériences sur des monocristaux purs activés au cuivre ou à l'argent.

La luminescence du sulfure de cadmium et son évolution au cours du chauffage du cristal sont illustrées par les spectres de la Planche I.

.../...

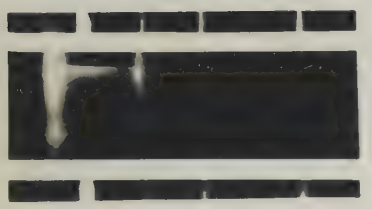
SPECTRE D'EMISSION DU SULFURE DE CADMIUM

spectre étalon



Hélium

6678 5875 4471 5888
5015
026

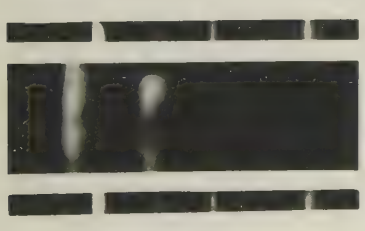


(1) Température:20ºC

Spectre montrant une émission continue, entre le rouge et le vert, d'un point de la surface du cristal.

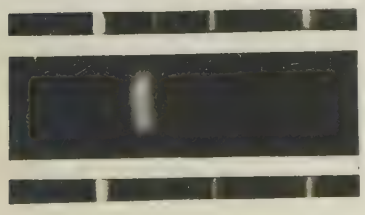
(2) Température : 20ºC

2 bandes d'émission
-l'une rouge et intense : 6600 Å
-l'autre verte et faible : 5010 Å



(3) Température : 200ºC

- atténuation de la raie rouge
- augmentation de l'intensité de la raie verte
- déplacement faible de la raie verte vers les grandes longueurs d'onde : $\Delta\lambda \simeq 50$ Å



(4) Température : 350ºC

- disparition de la raie rouge
- l'intensité et le déplacement de la raie ont augmenté $\Delta\lambda \simeq 100$ Å

1) A température ambiante

- Dans le visible, l'émission de CdS présente deux maxima (l'un dans le rouge vers 6600 Å, l'autre dans le vert vers 5010 Å).

- Le rapport des intensités de ces deux rayonnements dépend de la densité électronique incidente. L'intensité de la radiation verte augmente avec la densité électronique, tandis que l'émission rouge s'atténue (13).

- Pour une densité électronique constante, une augmentation de l'énergie des électrons incidents entraîne, elle aussi, un accroissement de l'émission verte.

- Les cristaux purs émettent la seule radiation verte.

- De plus, un examen systématique de nombreux cristaux nous a permis de constater que, dans quelques cas, le spectre issu de certaines régions comprend des longueurs d'onde intermédiaires entre le rouge et le vert (spectre 1).

2) Influence d'une élévation de la température

Le chauffage du cristal au-dessus de la température ambiante fait toujours diminuer l'intensité de la bande rouge par rapport à celle de la bande verte. Pour les régions où il existait une émission jaune, le chauffage contribue également à atténuer cette émission au profit de la bande verte. L'extinction complète de la radiation rouge a lieu vers 300ºC environ. Cette température limite varie selon la concentration en impuretés des échantillons. Mais il faut remarquer que des cristaux n'émettant que rouge à 20ºC finissent par ne donner que le seul rayonnement vert à la température de 350ºC environ.

Ce phénomène parfaitement reversible est illustré par les spectres 2, 3, 4 (Planche I). Par refroidissement, la bande rouge réapparaît avec toutefois une intensité réduite si le chauffage a été prolongé.

Enfin, ces mêmes photographies permettent de constater un déplacement simultané faible mais très visible de la raie verte vers les grandes longueurs d'onde, déplacement proportionnel à l'élévation de température.

.../...

Les spectres conduisent à lui attribuer une valeur de 90 à 100 Å à la température de 320ºC.

Ces divers résultats permettent d'envisager quelques hypothèses sur le mécanisme d'émission du sulfure de cadmium.

B. Essai d'interprétation du phénomène

1) Modèle des bandes d'énergie

On ne peut concevoir l'atome simple et isolé que comme un cas idéal. Cette image peut encore s'appliquer aux gaz où les atomes sont suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas avoir d'influences mutuelles. Mais, à l'opposé, se trouvent les cristaux dont les atomes sont distribués aux noeuds d'un réseau périodique, suffisamment rapprochés les uns des autres pour être interdépendants et provoquer des forces mutuelles entre atomes. L'équation de l'onde pour ce modèle complexe devient compliquée. En effet, l'énergie potentielle V de l'équation de Schrödinger

$$\Delta \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\Psi = 0$$

devient alors une fonction périodique étendue à tout le cristal et dont la valeur en chaque point est la résultante des contributions de chaque atome du système.

Envisageons le cas de deux atomes dont la distance est suffisamment faible pour que les couches électroniques extérieures se recouvrent. L'application du principe d'exclusion de Pauli amène nécessairement chaque niveau simple à se dédoubler en deux niveaux distincts ; de plus, dans un atome isolé l'énergie d'un électron ne peut prendre que certaines valeurs parfaitement définies qui sont fixées par les nombres quantiques n, ℓ, s. Ainsi, dans un cristal qui est la réunion d'un nombre infini d'atomes nous aurons un "éclatement" des niveaux permis qui seront très près les uns des autres : à la limite, on peut considérer que l'on passera de manière continue d'un niveau à l'autre c'est-à-dire que l'on aura à considérer une variation continue d'énergie à l'intérieur des "bandes d'énergie". Les électrons du solide seront donc nécessairement dans des états énergétiques contenus dans les bandes d'énergie permises séparées par les bandes interdites : On aura ainsi :

- les niveaux des électrons centraux c'est-à-dire les énergies que possèdent les électrons internes ;

.../...

- la bande de valence ;

- la bande de conduction, occupée par les électrons ayant reçu une certaine énergie.

Nous représenterons schématiquement ce résultat par le modèle général ci-dessous.

bande de conduction

bande interdite

bande de valence

Nous l'appliquerons au cas d'un cristal de sulfure de cadmium pur. La largeur de la zone interdite se déduit de la limite d'émission fondamentale c'est-à-dire 5010 Å.
Avec 1 cm^{-1} = 1,24.10-4 eV nous trouvons

$$\frac{1,24.10^{-4}}{5.10^{-5}} \simeq 2,4 \text{ eV}$$

Quand une impureté telle que le Cu ou Ag se substitue au cadmium la charge du noyau est diminuée d'une unité. Donc localement les électrons de valence se trouvent moins liés et introduisent une série d'états discrets localisés en-dessous de la bande de conduction avec un écart d'énergie ΔE (14). En évaluant la valeur de ΔE par comparaison avec l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène et en tenant compte de la constante diélectrique statique de CdS,K voisine de 6, la formule approximative donne

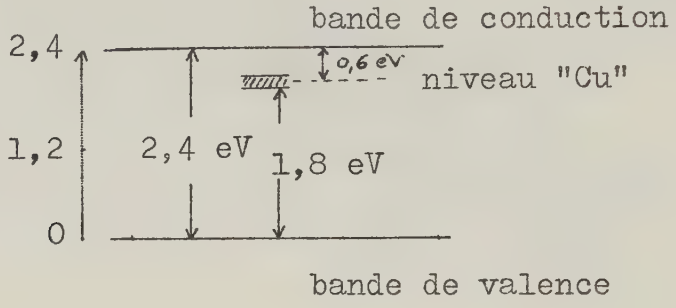
$$\Delta E = \frac{13,6}{K^2} \simeq \frac{13,6}{36} \simeq 0,4 \text{ eV}$$

Or, l'écart énergétique $\Delta E'$ entre la bande de valence et le niveau du centre luminogène Ag ou Cu peut aussi se déduire de la longueur d'onde du maximum d'émission qui lui est propre ; pour CdS, la bande rouge se situe à 6600 Å environ ;. on aura donc

$$\Delta E' = \frac{1,24.10^{-4}}{6,6.10^{-5}} \simeq 1,8 \text{ eV}$$

.../...

L'écart ΔE avec la bande de conduction est donc voisin 2,4 - 1,8 = 0,6 eV, valeur voisine de celle trouvée précédemment. Si nous remarquons en outre que l'émission rouge s'étend sur une bande comprise entre 6500 et 6800 Å. Il est alors possible de donner le schéma suivant des niveaux d'énergie de CdS (15).



Comme nous le verrons ultérieurement, la largeur de la zone interdite est sujette à variation sous l'influence, en particulier, d'une élévation de la température.

Au zéro absolu, dans l'état fondamental, tous les niveaux situés en-dessous du niveau de Fermi sont pleins normalement, ceux situés au-dessus sont vides. Mais, à 300ºK, il n'en est plus ainsi et un certain nombre de niveaux situés au-dessus du niveau de Fermi sont occupés.

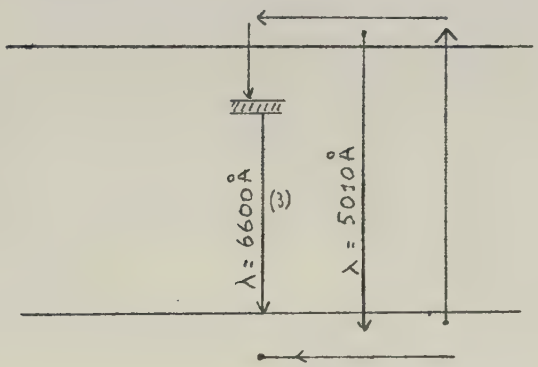
Le mécanisme d'émission de CdS serait alors le suivant : à l'origine, le niveau du centre luminogène est vide quand le cycle commence ; par bombardement électronique, on fournit une énergie E et des électrons transitent de la bande de valence à la bande de conduction (1). Ce saut d'énergie correspond au passage de l'électron d'un anion S^{--} à un cathion Zn^{++}, par exemple, une absorption d'un quantum d'énergie égal à la largeur de la bande interdite :

$$Zn^{++} + S^{--} + E \longrightarrow Zn^{+} + S^{-}$$

Les électrons libres créés au début diffusent jusqu'aux centres Ag ou ils sont capturés avec émission de phonons ou de rayonnement I.R. Les trous apparus dans la bande de valence diffusent aussi vers les centres Ag luminogènes et capturent les électrons du centre : cette transition donne lieu à la luminescence rouge de CdS. Le cycle est fermé, le même processus peut recommencer.

.../...

Si la concentration en activateur est faible, la probabilité de transition directe de la bande de conduction à la bande de valence devient grande, expliquant ainsi l'émission prédominante verte des cristaux purs ou presque purs.



bande de valence

2) Influence de la température sur l'émission

a) disparition de la bande rouge

Cette émission, étant due à la transition (3), son intensité I sera proportionnelle au nombre de pièges Ag vides. Mais, par agitation thermique, il existe une probabilité $\mathcal{P}$ de capture des électrons qui se trouvent dans la bande de conduction par les centres luminogènes de la bande interdite, on peut écrire :

$$\mathcal{P} = K.e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Si nous chauffons de la température T = 300ºK à la température 2T = 600ºK, la probabilité devient $\mathcal{P}'$ tel que :

$$\mathcal{P}' = K\, e^{-\frac{\Delta E}{k \times 2T}}$$

Formons le rapport : $\frac{\mathcal{P}'}{\mathcal{P}} = e^{\frac{\Delta E}{2kT}}$

k = constante de Boltzman = $1,3.10^{-23}$; T = 300ºK ; ΔE = 0,5 eV

en M.K.S.A. $\frac{\Delta E}{2kT} = \frac{0,5 \times 1,6.10^{-19}}{2 \times 1,3.10^{-23} \times 300} \simeq 10$

Il vient : $\mathcal{P}' = \mathcal{P} \times e^{10} = 2.10^4 \mathcal{P}$

.../...

Si la température passe de 300ºK à 350ºK, $\frac{\Delta E}{2kT} \simeq 3$ d'où $\mathcal{P}' \simeq 20\,\mathcal{P}$.

Ainsi, les niveaux "Ag" sont remplis de façon permanente par les électrons libres de la bande de conduction puisque celle-ci n'est complètement vide qu'au zéro absolu. Par conséquent, lors d'une élévation de température, la probabilité de transition directe de la bande de conduction à la bande de valence augmente rapidement. L'émission rouge disparaît peu à peu, la radiation verte se trouve renforcée pour subsister seule quand la température est suffisamment élevée et ceci d'autant mieux que la concentration en impuretés c'est-à-dire en pièges "Ag" est faible.

b) Déplacement de la raie verte vers les grandes longueurs d'onde

On peut attribuer le déplacement de la raie verte vers les grandes longueurs d'onde au fait que le chauffage provoque une dilatation du cristal et que cette variation dimensionnelle a pour conséquence un déplacement des limites des bandes d'énergie.

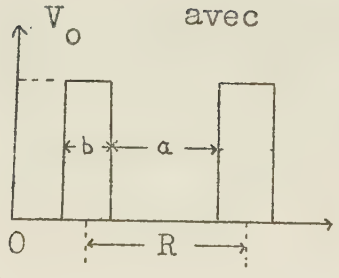
Une première approximation peut être obtenue très simplement en utilisant le modèle schématique de Krönig-Penney : on considère les atomes constituant un cristal unidimensionnel alignés à égale distance R l'un de l'autre sur un axe Ox. Le potentiel créé par les atomes le long de l'axe Ox à la forme ci-dessous : la période est alors $R = (a + b)$ et l'équation de Schrödinger admet pour solution une fonction de Bloch

$$\varphi_\lambda = U_\lambda(x)\, e^{2\pi i \frac{x}{\lambda}}$$

où $U(\lambda)$ est fonction de période $(a + b)$

Tous calculs faits, on obtient l'équation :

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta}\ \mathrm{Sh}\,\beta b \sin\alpha a + \mathrm{ch}\,\beta b \cos\alpha a = \cos\frac{2\pi}{\lambda}(a + b)$$



avec

$$\beta = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m(V_o - E)}$$

$$\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} \qquad (1)$$

.../...

à laquelle doivent satisfaire les coefficients α et β pour que l'équation de Schrödinger admette une solution. Cette expression est encore assez complexe et pour simplifier le problème, nous allons admettre que V_o est très grand, que la largeur des créneaux est très petite et que seule V_o possède une valeur finie.

$$\beta \simeq \frac{1}{\hbar}\sqrt{2m\,V_o} \qquad \beta \longrightarrow \infty \text{ avec } \sqrt{V_o} \qquad b \longrightarrow 0 \text{ avec } \frac{1}{V_o}$$

d'où $$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \longrightarrow \frac{\beta}{2\alpha} \sim \frac{\sqrt{2m\,V_o}}{\hbar\,\alpha}$$

$\beta b \longrightarrow 0$ donc $\mathrm{Sh}\,\beta b \sim \beta b \qquad \mathrm{Ch}\,\beta b \sim 1$

On trouve finalement :

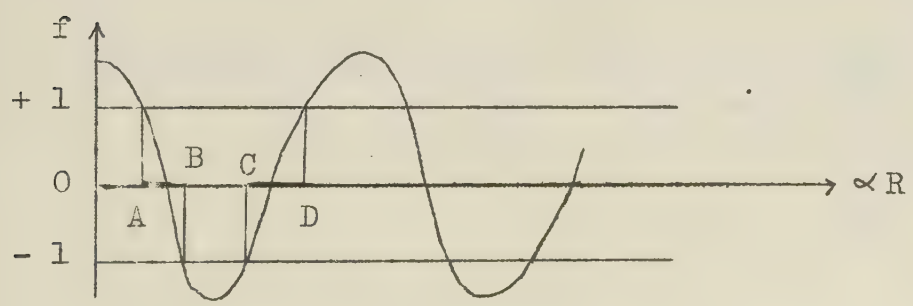
$$\frac{P \sin \alpha R}{\alpha R} + \cos \alpha R = \cos 2\pi \frac{R}{\lambda} \qquad (2)$$

en posant $$P = \frac{m.R.V_o.b}{\hbar^2}$$

Cette équation, R étant fixé, permet de calculer α donc E d'après (1). Or nous avons d'après (2) :

$$-1 < \frac{P \sin \alpha R}{\alpha R} + \cos \alpha R < 1 \qquad (3)$$

Pour la valeur de $P = \frac{3\pi}{2}$, on a tracé la variation de la fonction $\frac{P \sin \alpha R}{\alpha R} + \cos \alpha R = f(\alpha R)$. La condition (3) n'est remplie que pour certaines valeurs de α donc de E, valeurs correspondantes aux segments AB, CD, EF etc...



.../...

Les valeurs intermédiaires telle que BC correspondent aux bandes interdites. A l'aide de ce schéma très simplifié, nous allons étudier la variation de largeur de la bande interdite en fonction du paramètre R du cristal unidimensionnel considéré, paramètre qui lui-même est fonction de la température.

Plaçons nous aux bornes de la fonction (3) ; nous avons :

$$f(\alpha_1 R) = \frac{P \sin \alpha R}{\alpha R} + \cos \alpha R = 1$$

Dérivons par rapport à α et R avec P = f(R),

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} \partial \alpha + \frac{\partial f}{\partial R} dR = 0$$

en posant P = k R, on a dP = k dR, il vient :

$$\left(k \alpha R \frac{\cos \alpha R}{\alpha R} - k \alpha R \frac{\sin \alpha R}{(\alpha R)^2} - \alpha \sin \alpha R\right) dR + \frac{\sin \alpha R}{\alpha R} k \, dR +$$

$$+ \left[k R^2 \frac{\cos \alpha R}{\alpha R} - \frac{k R^2 \sin \alpha R}{(\alpha R)^2} - R \sin \alpha R\right] d\alpha = 0$$

En simplifiant :

$$(k \cos \alpha R - \alpha \sin \alpha R) dR + \left(k \frac{R}{\alpha} \cos \alpha R - k \frac{\sin \alpha R}{\alpha^2} - R \sin \alpha R\right) d\alpha = 0$$

ce qui peut encore s'écrire :

$$\alpha \left[\frac{k}{\alpha} \cos \alpha R - \sin \alpha R\right] dR = - R \left[\frac{k}{\alpha} \cos \alpha R - \sin \alpha R\right] d\alpha - \frac{k \sin \alpha R}{\alpha^2} d\alpha$$

En première approximation, nous négligerons le dernier terme $\frac{k}{\alpha^2} \sin \alpha R \, d\alpha$, car, exprimé en M.K.S.A. la valeur de α^2 est de l'ordre de 10^{19}, en prenant E $\simeq$ 1 eV.

$$\left(\alpha^2 = \frac{1}{\hbar^2} \, 2 m E \simeq \frac{9.10^{-31} \times 1,6.10^{-19}}{10^{-68}} \simeq 10^{19}\right)$$

après simplification nous obtenons finalement :

$$\alpha \, dR = - R \, d\alpha$$

α et R étant positifs, $d\alpha$ est négatif.

Les bornes de la bande interdite correspondent aux énergies E_1 et E_2 à un coefficient près c'est-à-dire aux valeurs

.../...

α_1 et α_2 puisque α et E sont liés par la formule (1). Cherchons les variations $d\alpha_1$ et $d\alpha_2$ c'est-à-dire dE_1 et dE_2 pour une variation dR du paramètre du cristal.

$$d\alpha_1 = -\frac{\alpha_1}{R}\,dR \qquad d\alpha_2 = -\frac{\alpha_2}{R}\,dR \qquad (4)$$

$$|d\alpha_1| = \left|\frac{\alpha_1}{R}\right| dR \qquad d\alpha_2 = \left|\frac{\alpha_2}{R}\right| dR$$

En élevant au carré :

$$|d\alpha_1|^2 = \left|\frac{\alpha_1^2}{R}\right| dR^2 \qquad |d\alpha_2|^2 = \left|\frac{\alpha_2^2}{R}\right| dR^2$$

avec $\alpha^2 = \frac{2m\,E}{\hbar^2}$ d'après (1)

$$d\alpha = \frac{1}{\hbar}\sqrt{\frac{m}{2E}}\,dE = -\frac{\alpha}{R}\,dR \quad \text{d'après (4), (5)}$$

soit, en élevant au carré :

$$\frac{1}{\hbar^2}\cdot\frac{m}{2E}\,|dE|^2 = \frac{\alpha^2}{R^2}\,|dR|^2 = \frac{2m\,E}{\hbar^2}\cdot\frac{|dR|^2}{R^2}$$

d'où $$|dE|^2 = \frac{4E^2}{R^2}\cdot|dR|^2$$

soit $$|dE| = \frac{2E}{R}\cdot|dR| \qquad (6)$$

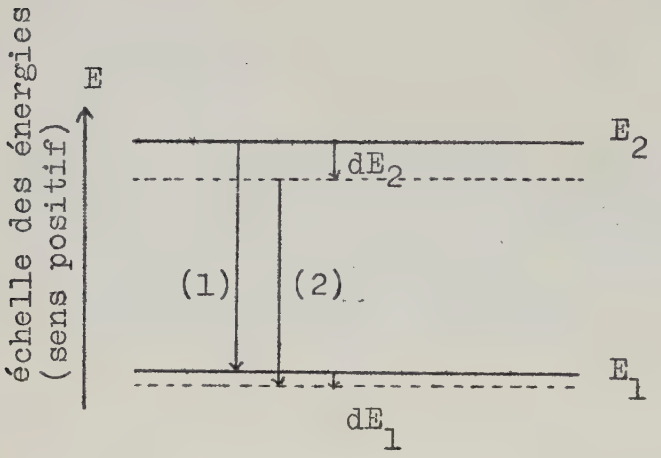
donc $$|dE_1| = \frac{2E_1}{R}\,|dR| \quad \text{et} \quad |dE_2| = \frac{2E_2}{R}\cdot|dR|$$

dE a même signe que $d\alpha$: dE_1 et dE_2 sont donc négatifs (d'après (5)) ; enfin E_2 étant supérieur à E_1, il s'en suit : $|dE_2| > |dE_1|$ (d'après (6)).

La variation ΔE de largeur de la bande interdite sera telle que

$$\Delta E = dE_2 - dE_1 = 2\,\frac{E_2 - E_1}{R}\,dR \qquad (7)$$

.../...



(1) transition "verte" à 300ºK

(2) transition "verte" à 600ºK

Dans notre hypothèse, $(E_2 - E_1)$ est précisément l'énergie correspondant à l'émission verte du sulfure de cadmium :

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

L'équation (7) devient :

$$\Delta E = 2\, h\nu\, \frac{dR}{R} \qquad (8)$$

Le paramètre R est lui-même fonction linéaire de la température

$$R = R_o(1 + a\,T)$$

donc $$dR = R_o\, a\, d\, T$$

$$\frac{dR}{R_o} \sim \frac{dR}{R} = a\, d\, T$$

En remplaçant $\frac{dR}{R}$ par sa valeur dans (8), il vient :

$$\Delta E = 2\, a\, h\, \nu_o\, d\, T$$

Donc, un accroissement ΔT de la température du cristal entraîne une diminution ΔE de la largeur de la bande interdite. Le "saut" d'énergie entre les 2 bandes sera moins grand et la bande verte d'émission subira un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes.

Il est facile d'évaluer ce déplacement :

La variation d'énergie ΔE peut s'écrire :

$$\Delta E = h\,\Delta\nu = 2\, h\, \nu\, a\, \Delta T$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = 2\, a.\, \Delta T$$

.../...

soit $$\boxed{\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = 2\,a\,\Delta T}$$

Dans les conditions de nos observations, nous avons :

$\lambda \simeq 5000$ Å

$a = 3.10^{-5}$ (coefficient de dilatation de CdS, Handbook of C and P)

$\Delta T = 300°$

$\Delta\lambda = 2 \times 3.10^{-5} \times 300 \times 5000 = \underline{90}$ Å

On retrouve donc, avec une très bonne approximation, la valeur expérimentale déduite des spectres 3 et 4 (Planche I).

II. LUMINESCENCE DU SULFURE DE ZINC (14)

a) Observations expérimentales

Soumis au bombardement électronique, un écran de sulfure de zinc activé au cuivre émet un rayonnement de très grande intensité de couleur jaune verdâtre. L'examen spectrographique montre deux larges bandes d'émission situées dans le visible (spectre nº 1, Planche II).

- l'une très intense s'étend de 6600 Å à 5000 Å environ ;
- l'autre d'intensité plus faible, s'étend de 4900 Å à 4100 Å.

Par chauffage, on constate un déplacement des zones d'émission et la disparition progressive de la deuxième bande. A 350º, le rayonnement devient orangé (spectre 2) et le spectre ne présente plus qu'une étroite bande d'émission placée vers 6000 Å (spectre 3). Le phénomène apparaît reversible si le chauffage n'est pas prolongé au-delà de quelques minutes.

b) Interprétation du phénomène

- Il est possible d'interpréter le mécanisme d'émission du sulfure de zinc et en particulier l'existence des deux bandes. en supposant que l'introduction de l'activateur "Cu" fait apparaître un niveau d'énergie localisé dans la bande interdite un peu au-dessus de la bande de valence. La différence d'énergie entre le niveau Cu et le bord de la bande de valence peut s'évaluer, en première approximation, à l'aide de la formule :

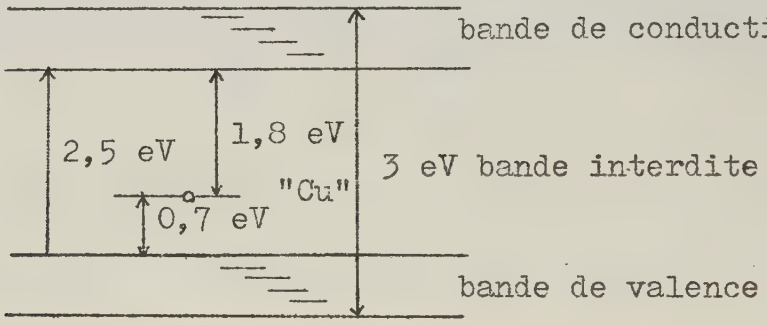
$$\Delta E = \frac{e^2}{Kd}$$

.../...

où e représente la charge de l'électron, K la constante diélectrique de ZnS et d la distance interatomique.

Avec K = 8 ; d = 2,35 Å ; on trouve ΔE = 0,7 eV.

La largeur des bandes d'émission serait explicable par l'intervention de sous-niveaux donneurs situés à l'intérieur même de la bande de valence. On aboutirait ainsi au schéma suivant ; nous avons évalué la largeur de la bande interdite et la position des niveaux luminogènes, à partir des données expérimentales des spectres d'émission, comme pour le sulfure de cadmium.



- Un électron de la bande de valence est porté dans la bande de conduction ;

- le trou apparu au sein de la bande de valence diffuse jusque vers un centre Cu ;

- un électron du niveau Cu "saute" alors dans la bande de valence avec émission de phonons ;

- un électron de la bande de conduction peut alors soit passer sur le niveau Cu avec émission de la bande rouge, soit directement redescendre dans la bande de valence avec émission de la bande vert-bleu.

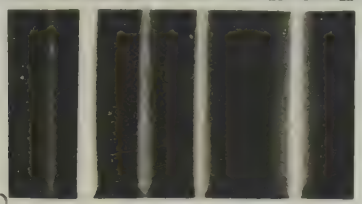
Le première bande apparaît plus intense car la probabilité d'une telle transition est plus grande, l'écart énergétique entre les 2 niveaux étant plus faible.

- Par chauffage, on porte les différents sous-niveaux à la limite de la bande de valence, ce qui réduit le nombre de transitions possibles c'est-à-dire la largeur des bandes d'émission (spectre nº 2). Par agitation thermique, le niveau supérieur

.../...

SPECTRE D'EMISSION DU SULFURE DE ZINC

spectre étalon

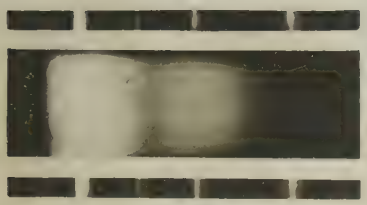


Hélium

6570

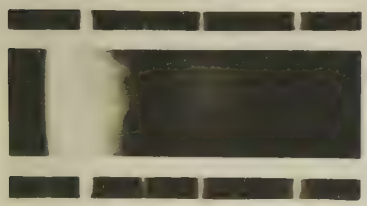
5875 4471 3888

5015 4026



Température : 20 º C

Deux bandes d'émission très larges, avec deux maxima situés respectivement vers 5800 Å et 4500 Å

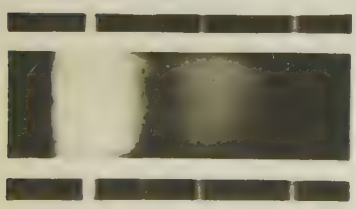


Température:250 ºC

- diminution des largeurs de bande
- déplacement de l'émission vers le rouge
- atténuation de l'émission bleue

Température : 300ºC

- disparition de la bande bleue
- émission située vers 6000 - 6500 Å



Température : 20ºC

Après refroidissement, l'émission réapparaît sensiblement nomale.

de la bande de valence est maintenu plein si la température est suffisamment élevée. La probabilité de transition du niveau de la bande de conduction au niveau des centres luminogènes "cuivre" augmente aux dépens des transitions directes ; à la limite, seule l'émission "rouge" subsiste.

Enfin, la probabilité de transition du haut de la bande de valence au bas de la bande de conduction plus grande que celle entre sous-niveaux entraîne une émission plus intense du côté des têtes de bandes.

III. LUMINESCENCE DES HALOGENURES ALCALINS

1. Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé nos essais sur des monocristaux optiquement purs d'halogénures alcalins :

- NaCl
- KCl
- KBr
- KI

Ces monocristaux nous ont été aimablement fournis par la Société Quartz & Silice.

Soumis au bombardement électronique, tous ces cristaux possèdent une large bande d'émission dans le visible ; nous pouvons le constater sur les spectres des Planches III et IV obtenus à diverses températures.

1) Chlorure de sodium

- L'émission du chlorure de sodium apparaît bleue très pâle. Les spectres montrent deux bandes d'émission :

- l'une très intense comprise entre 6500 Å et 5100 Å avec un maximum vers 5800 Å ;

- l'autre entre 4400 Å et 3700 Å avec un maximum vers 4200 Å, d'intensité plus faible.

- Influence du chauffage : on constate sur le spectre d'émission d'un cristal chauffé à 300°C la disparition de l'une des bandes, du côté des grandes longueurs d'onde (spectre n° 2). Par refroidissement, on retrouve le spectre normal : le phénomène est donc parfaitement reversible.

Après un bombardement prolongé, le balayage laisse une trace de couleur jaune foncé à la surface du cristal : stable, elle subsiste douze heures à température ambiante, mais un chauffage léger jusqu'à 80° la fait aussitôt disparaître.

.../...

2) Iodure de potassium

- D'abord de couleur nettement violette, le rayonnement émis par un cristal fraîchement élevé devient bleu pâle au bout de quelques minutes. Nous voyons en outre apparaître sur la surface, après un bombardement prolongé, une trace bleue-verte qui ne subsiste que quelques secondes à 20ºC. Les spectres montrent une émission continue qui s'étend de 6500 Å à 4100 Å environ avec un maximum vers 5800 Å.

- Une élévation de la température jusqu'à 300ºC entraîne un déplacement net de la zone d'émission du côté des petites longueurs d'onde et une très forte atténuation dans le domaine des faibles énergies : le rayonnement se situe alors entre 4400 Å et 3800 Å et donne lieu à un spectre continu. En refroidissant, nous constatons la reversibilité parfaite du phénomène.

3) Bromure de potassium

- L'analyse spectrale montre une bande d'émission assez large avec deux pics :

- l'une très intense vers 4450 Å ;
- l'autre plus faible vers 5400 Å.

Un bombardement de longue durée laisse à la surface du cristal une trace bleue qui subsiste un jour à la température de 20ºC et disparaît brusquement par chauffage à la température de 80ºC.

- Le chauffage du cristal apporte une atténuation sensible de l'intensité lumineuse sur toute la largeur du spectre mais le pic principal subsiste.

4) Chlorure de potassium

- Le rayonnement émis est d'intensité faible et nécessite une pose d'une heure. Il est compris entre 3900 et 5000 Å avec un pic vers 4400 Å.

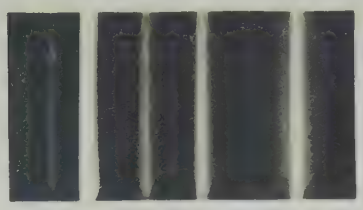
- Par élévation de la température on assiste au déclin progressif de la luminescence jusqu'à disparition complète.

Une durée de bombardement de quelques minutes suffit à faire apparaître une trace violette très intense et très stable

.../...

SPECTRES D'EMISSION DES HALOGENURES ALCALINS

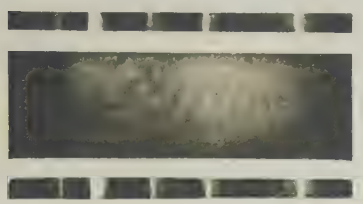
spectre étalon



Hélium

6570
5875 4471 3888
5015 4026

(1) iodure de potassium



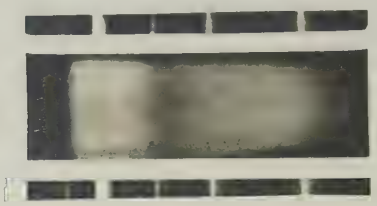
début du bombardement

Emission à 20ºC, après quelques mn

chauffage à 300ºC

après refroidissement

(2) chlorure de sodium



avant chauffage

à 300ºC

après refroidissement

à la surface du cristal. Elle subsiste trois jours à température ambiante mais disparaît instantanément par chauffage du cristal à 80º.

Tous les spectres ont été obtenus avec des poses de l'ordre de trente minutes sauf pour KCl.

Pour tous les halogénures sauf l'iodure de potassium la luminescence diminue au cours du bombardement électronique ceci est particulièrement net dans le cas de KCl.

2. Essais d'interprétation

Ces résultats conduisent à prévoir pour les halogénures alcalins un mécanisme d'émission différente. Saksena et Pant, Seitz ont fourni des théories assez satisfaisantes de ces phénomènes (1 , 2).

Les électrons incidents de grande énergie (20 keV) provoquent au sein du réseau cristallin des perturbations importantes :

a) Des anions ou des cathions sont susceptibles d'être éjectés de leur position normale aux noeuds du réseau, créant ainsi des lacunes capables de capturer un électron libre ou un trou pour former des centres chromatiques. On assiste alors à une coloration superficielle du cristal due à l'apparition de ces centres de couleur qui ont la propriété d'absorber certaines radiations du visible (18 et 19). Remarquons que cette coloration peut aussi s'obtenir en chauffant un cristal d'halogénure dans la vapeur du métal alcalin : on introduit alors un excès de cathions.

b) Le bombardement électronique crée des excitons c'est-à-dire des paires électron-trou libres, susceptibles de se déplacer sur une distance d'environ 1000 Å.

La luminescence se produit lors du retour des électrons excités à leur état énergétique normal c'est-à-dire lors de la disparition des excitons. L'intensité de l'émission lumineuse dépendra du rapport du nombre d'excitons au nombre de défauts créés par le bombardement et nous envisagerons deux cas :

- Le nombre d'excitons produits à chaque balayage se trouve supérieur au nombre de défauts : la luminescence garde alors une intensité constante et peut même présenter une activation. C'est le cas pour l'iodure de potassium que nous avons étudié

.../...

au laboratoire par la méthode du microscope à balayage (16).

- Le nombre d'excitons est inférieur au nombre de défauts. On assiste alors à un déclin progressif de l'émission lumineuse : ce phénomène s'observe sur la plupart des halogénures alcalins et surtout avec les cristaux de Na Cl et KCl.

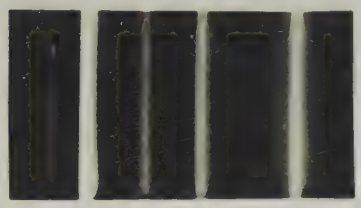
Dans ce dernier cas, nous pouvons envisager la formation de centres de couleur par capture d'électrons qui, de ce fait, ne participent plus au processus de luminescence. La durée de vie des centres de couleur varie : très longue pour KCl et Na Cl, elle est très courte pour KI. Cette dernière particularité de l'iodure de potassium permet d'obtenir l'un ou l'autre des deux processus en agissant seulement sur la fréquence de balayage (17).

L'expérience nous a révélé, outre la disparition par chauffage des centres de couleur obtenus par bombardement, une atténuation de l'émission du côté des grandes longueurs d'onde à la température de 300ºC. Il y a alors une diminution du nombre des transitions de faible énergie. De plus, nous avons très nettement constaté une émission beaucoup plus intense des cristaux dont la surface est la moins perturbée par le balayage électronique. Ainsi KI qui présente une coloration faible et instable possède une luminescence forte ; KCl au contraire, dont la surface prend une couleur violette très stable après le bombardement est très peu luminescent.

Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau suivant qui fait mieux apparaître le rapport étroit existant entre les divers phénomènes :

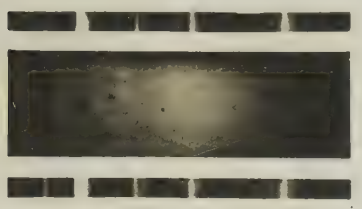
Cristal	Coloration	durée de vie des centres de couleur	Luminescence
Na Cl	jaune assez forte	de 12 à 24 heures	moyenne
KCl	violette très intense	plus de 3 jours	très faible
KBr	bleue moyenne	24 heures	moyenne
KI	bleue-verte très faible	quelques secondes	très forte

SPECTRE D'EMISSION DES HALOGENURES ALCALINS

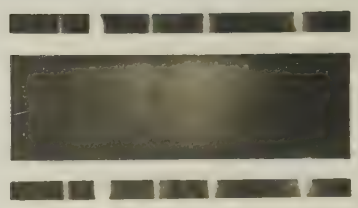
spectre étalon  ...lium

6570
5875 4471 3888
5015 4026

(3) Bromure de potassium



avant chauffage



à 500°C

(4) Chlorure de potassium

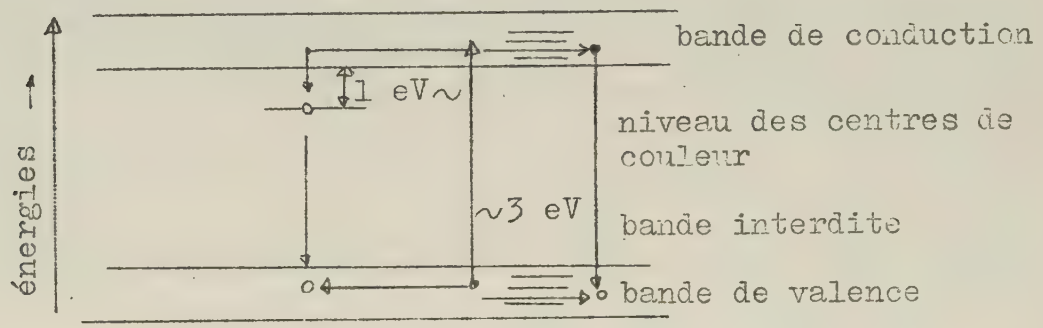
avant chauffage

à 500°C

On confirme donc ainsi le fait que le chauffage provoque un réarrangement du réseau cristallin en augmentant la possibilité de diffusion, ce qui entraîne la disparition des centres de couleur et de leurs niveaux associés. Les seules transitions possibles sont alors celles de grande énergie s'effectuant de bande à bande. Ceci semble confirmé par le comportement de l'iodure de potassium dont la zone d'émission se déplace du violet au bleu-vert dans les premiers instants du bombardement.

La probabilité de transition directe bande de valence-bande de conduction est plus faible que la probabilité de transition intermédiaire car l'intensité du rayonnement est en général plus faible dans le domaine des courtes longueurs d'onde (Planche III). Enfin, l'existence de spectres d'émission très larges prouve l'existence de nombreux sous-niveaux et conduit à considérer que les transitions "aux limites de la bande" sont peu probables.

Il est alors possible d'interpréter le mécanisme de l'émission à l'aide du schéma suivant :



Bien que ces phénomènes soient évidemment beaucoup plus compliqués que ne le laisse prévoir ce simple modèle, nous estimons pouvoir la considérer comme une première approximation valable et nous envisageons de le préciser par d'autres expériences, en particulier, par des observations effectuées sur des échantillons refroidis.

.../...

CONCLUSION

Tout d'abord, la mise en oeuvre de ce travail nous a permis de mieux connaître les nombreuses techniques que nécessitent ces expériences.

Après de multiples tâtonnements, le dispositif que nous avons monté permet, d'une façon tout à fait sûre, d'effectuer l'analyse spectrale de la lumière émise par une surface balayée au moyen d'un faisceau électronique, même lorsque l'intensité lumineuse est extrêmement faible.

Nous envisageons maintenant d'autres applications de cette méthode d'investigation et nous cherchons à en étendre le champ d'action. En particulier, nous avons réalisé un porte-objet permettant d'effectuer des observations sur des échantillons portés à basse température. De plus, au prix de quelques modifications à apporter à notre dispositif nous prévoyons d'analyser la fluorescence provoquée par d'autres facteurs que le bombardement électronique.

L'étude spectrographique de la luminescence et de son évolution en fonction de plusieurs paramètres constitue, en effet, une source extrêmement riche de renseignements sur la structure du solide cristallin et, en particulier, sur l'état énergétique de ses électrons. Les transitions électroniques au sein du solide, la création de défauts, leur réarrangement, sont autant de phénomènes sur lesquels notre méthode nous a permis d'apporter quelques éclaircissements. Sans considérer que les interprétations fournies sont définitives, elles constituent des explications possibles simples et peuvent servir de base à des développements que nous entreprendrons ultérieurement.

-=-=-=-=-=-=-

BIBLIOGRAPHIE

1ère PARTIE

1. F. SEITZ.- J. Chem. Phys. 1938, 6, 454.
2. G. FONDA et F. SEITZ.- Préparation and characteristics of solid luminescent materials (1948).
3. M.W. LEVERENZ.- Introduction to the luminescence of solid.
4. G.F.J. GARLICK et M.M.F. WILKINS.- Proc. Roy. Soc. 1945, 184, 408.
5. G.F.J. GARLICK.- Luminescent materials (1949).
6. J.W. STRANGE et S.T. HENDERSON.- Proc. Phys. Soc. 1946, 58, 368.
7. S.T. HENDERSON.- Proc. Phys. Soc. 1939, 173, 323.
8. S.J. LOUKIANOV.- Photoel. Acad. Sc. Moscou 1948, 3, 89.
9. W. GROOTHER.- Z. Phys. 1939, 112, 541.

2ème PARTIE

10. F. DAVOINE, P. PINARD et M. MARTINEAU.- J. Phys. Rad., 1960 21, p. 121.
11. R. GAUTHIER.- Diplôme d'Etudes Supérieures, Lyon, 1960

3ème PARTIE

12. F. DAVOINE et R. GAUTHIER.- Comptes-Rendus 1962, 254, p.1403 p. 1403-05.
13. F. BOMBRE et F. GANS.- Comptes-rendus 1961, 252, p. 2209.
14 W. HOOGENSTRAATEN.- Philips Res. Repts 1958, vol. 13, p. 515-693.
15. J. LAMBE et C.C. KLICK.- Phys. Rev., 98, 909 (1955).
16. P. PINARD.- Communication personnelle.
17. F. DAVOINE, P.PINARD et A. NOUAILHAT.- Communication au Congrès de Microscopie Electronique de Toulouse (février 1962).
18. P.W. MITCHELL.- Phys. Rev. janv. 15 1961,V.121, p. 484-498.
19. H. RABIN et C.C. KLICK.- Phys. Ref. fév. 15 1960, V.117, nº 4.

Vu, les Membres du Jury

R. BERNARD

Ch. EYRAUD

F. DAVOINE

Vu et approuvé,
pour le Doyen de la Faculté des Sciences
L'Assesseur

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 27 juin 1962

Le Recteur
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS